



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

BIOKOMPATIBILNÍ KOVOVÉ MATERIÁLY

BIOCOMPATIBLE METALLIC MATERIALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Liliana Mišáková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Karel Němec, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Studentka: **Liliana Mišáková**
Studijní program: Strojírenství
Studijní obor: Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Karel Němec, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Biokompatibilní kovové materiály

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Úkolem je zpracování přehledu biokompatibilních materiálů na bázi kovu, zhodnocení výhod a nevýhod těchto materiálů a popis jejich typických aplikací. V závěru práce bude zmíněna budoucnost kovových biokompatibilních materiálů.

Cíle bakalářské práce:

- zpracování přehledu biokompatibilních materiálů na bázi kovu
- rozbor výhod a nevýhod těchto materiálů
- popis jejich typických aplikací
- budoucnost kovových biokompatibilních materiálů

Seznam doporučené literatury:

Hin, T. S. Engineering Materials for Biomedical Applications. World Scientific, 2004. Online version available at:
<http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpEMBA0001/engineering-materials-2/engineering-materials-2>.

Koutský, J. Biomateriály. 1. Vydání, Plzeň: Vydavatelství Západočeské univerzity, 1997. 72 s. ISBN 80-7082-370-4.

Davis, J. R. Handbook of Materials for Medical Devices. ASM International, 2003. Online version available at:
<http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpHMMD0005/handbook-materials-medical/handbook-materials-medical>.

González-Viñas, W. and Mancini, H. L. Introduction to Materials Science. Princeton University Press, 2003. Online version available at:
<http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpIMS00006/introduction-materials/introduction-materials>.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2016/17

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Táto bakalárska práca spracovaná formou literárnej rešerše sa zaoberá problematikou biokompatibilných kovových materiálov. Cieľom tejto práce je poskytnúť prehľad o materiáloch používaných vo všeobecnom a zubnom lekárstve a uviesť najnovšie poznatky z oblasti ich vývoja. Prvá časť je venovaná charakteristike biomateriálov a ich rozdeleniu. V ďalšej časti sú uvedené jednotlivé kovy a ich zliatiny spolu s ich požadovanými vlastnosťami a typickými aplikáciami. Nasledujúca časť sa zameriava na spôsob úpravy povrchu titánu, vďaka čomu je možné dosiahnuť jeho lepšiu bioaktivitu. Záverečná časť tejto práce ponúka najnovšie poznatky o vlastnostiach a spôsobe využitia zliatin s nízkou teplotou tavenia.

Kľúčové slová

biokompatibilita, titán, horčík, tvarová pamäť, degradovateľné biomateriály, zliatiny s nízkou teplotou tavenia

Abstract

This bachelor's thesis, which was processed in the form of literary research, deals with the issue of biocompatible metallic materials. The aim of this work is to provide an overview of the materials used in general medicine and dentistry and to present the latest knowledge of their development. The first part is devoted to the characterization of biomaterials and their division. In the next section, metals and their alloys are listed together with their desired properties and typical applications. The following section focuses on the method of surface treatment of titanium, which enables it to achieve better bioactivity. The final part of this thesis offers the latest findings on the properties and the way of using low-melting-point alloys.

Key words

Biocompatibility, titanium, magnesium, shape memory effect, degradable biomaterials, low-melting-point alloys

Bibliografická citácia

MIŠÁKOVÁ, L. *Biokompatibilní kovové materiály*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 48 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Karel Němec, Ph.D..

Prehlásenie

Prehlasujem, že som bakalársku prácu na tému Biokompatibilné kovové materiály vypracovala samostatne s použitím odbornej literatúry uvedenej v zozname použitých zdrojov.

V Brne dňa 26. mája 2017

.....
Liliana Mišáková

Pod'akovanie

Týmto by som rada poďakovala predovšetkým Ing. Karlovi Němcovi, Ph.D. za cenné rady, pripomienky a pomoc pri realizácii tejto bakalárskej práce.

Obsah

1	Úvod.....	3
2	Biokompatibilita.....	4
2.1	Charakteristiky biomateriálov	4
2.2	Rozdelenie biomateriálov podľa interakcie so živým tkanivom	4
2.2.1	Biotolerantné materiály.....	5
2.2.2	Biokompatibilné materiály.....	5
2.2.3	Bioaktívne materiály	5
2.2.4	Biodegradovateľné materiály.....	6
2.3	Rozdelenie biomateriálov podľa typu materiálu	6
2.3.1	Kovové biomateriály.....	6
2.3.2	Keramické biomateriály.....	6
2.3.3	Syntetické polyméry	7
2.3.4	Kompozitné biomateriály.....	7
3	Kovové biomateriály	8
3.1	Titán.....	8
3.1.1	Metalurgia titánu	9
3.1.2	Fyzikálne a chemické vlastnosti titánu	9
3.1.3	Mechanické vlastnosti titánu.....	10
3.2	Zliatiny titánu	10
3.2.1	Zliatiny α	10
3.2.2	Zliatiny α/β	11
3.2.3	Zliatiny β	11
3.3	Kobalt	12
3.3.1	Metalurgia	12
3.3.2	Vlastnosti	12
3.4	Zliatiny kobaltu.....	13
3.4.1	Vitallium	14
3.5	Kobalt-chrómové a nikel-chrómové zliatiny	14
3.5.1	Oranium	15
3.6	Horčík	15
3.7	Horčíkové zliatiny	17
3.8	Zliatiny s tvarovou pamäťou	17

3.8.1	Martenzitická premena.....	18
3.8.2	Pseudoelastické vlastnosti.....	20
3.8.3	Nitinol a jeho aplikácie	21
4	Požadované vlastnosti implantačných materiálov.....	24
4.1	Biokompatibilita implantačných materiálov	24
4.2	Mechanické vlastnosti materiálov	24
4.3	Fyzikálne vlastnosti	25
4.4	Chemické vlastnosti a koróziivzdornosť	25
4.4.1	Korózia kardiovaskulárnych implantátov	26
4.4.2	Korózia dentálnych implantátov	28
4.4.3	Korózia ortopedických implantátov.....	28
4.5	Odolnosť voči opotrebeniu	30
4.6	Oseointegrácia	30
5	Úprava povrchu a zvýšenie bioaktivity	31
5.1	Nanoštrukturovanie povrchu titánu a jeho zliatin.....	31
5.2	Modifikácie nanoštrukturovaného povrchu	33
5.2.1	Tepelné spracovanie.....	33
5.2.2	Chemické úpravy nanoštruktúry	33
5.3	Interakcia buniek s nanoštruktúrou.....	34
6	Budúcnosť biomateriálov	35
6.1	Zliatiny s nízkou teplotou tavenia	35
6.1.1	Fyzikálne vlastnosti.....	36
6.1.2	Chemické vlastnosti a magnetizmus	36
6.1.3	Mechanické vlastnosti.....	36
6.1.4	Biokompatibilita	36
6.1.5	Spôsob výroby	37
6.1.6	Cena	37
6.1.7	Aplikácia	37
6.2	Biodegradovateľné kovy.....	39
7	Záver.....	41
	Zoznam použitej literatúry	42
	Zoznam obrázkov	47
	Zoznam tabuliek.....	47
	Zoznam použitých symbolov a skratiek.....	48

1 Úvod

Ak dôjde k obmedzeniu pohyblivosti ľudského tela alebo niektorej jeho časti, je často nevyhnutná operačná intervencia. Pri takýchto zákrokoch sú používané materiály, ktoré pre organizmus nie sú úplne prirodzené a môžu spôsobiť imunitnú reakciu. Aby však takáto situácia nenastala, sú na materiály používané v medicíne kladené vysoké požiadavky. S rastúcim záujmom o zvyšovanie kvality zdravotnej starostlivosti sa pozornosť obracia na zlepšovanie ich vlastností ako aj na vývoj nových materiálov používaných v lekárstve.

Tieto materiály sa nazývajú biomateriály, pretože sú primárne určené k interakcii s biologickými systémami. Aby mohli nahradzovať časti ľudského tela alebo jednotlivé orgány, musia byť kompatibilné so živým tkanivom a nesmú vyvolávať nežiaduce imunitné reakcie.

Než sa implantáty aplikujú do ľudského tela, musia podstúpiť množstvo biotechnologických testov a skúšok z oblasti materiálového a konštrukčného inžinierstva. Zároveň musia spĺňať špecifické vlastnosti, vďaka ktorým je zaručená ich biokompatibilita. Preto je neodmysliteľná spolupráca medzi viacerými vednými odbormi. Okrem medicínskeho pohľadu je nutné materiál posúdiť najmä z pohľadu materiálového inžiniera. Jeho úlohou je samotný výber materiálu, návrh konštrukčného riešenia, pevnostné výpočty, návrh technológie spracovania a úpravy povrchu. Pri voľbe materiálu sa kladie špecifický dôraz na jeho mechanické vlastnosti, koróziivzdornosť a stav povrchu.

Pre úspešnú implantáciu je ďalej materiál podrobený rade medicínskych testov, kde je ponechaný v priamom kontakte s biologickým prostredím. Následne je posúdená jeho interakcia so živým tkanivom. Ak sa preukáže jeho kompatibilita s fyziologickým prostredím, tak sa daný materiál môže používať na výrobu medicínskych nástrojov alebo implantátov.

Cieľom tejto bakalárskej práce je poskytnúť prehľad používaných biomateriálov na báze kovu, posúdiť ich biokompatibilitu z hľadiska ich vlastností a na základe toho zhodnotiť perspektívu ich ďalšieho používania v medicíne. Práca zároveň ponúka alternatívu ku konvenčným kovovým biomateriálom v podobe vyvíjajúceho sa odvetvia, ktoré sa zaoberá výskumom zliatin s nízkou teplotou tavenia.

2 Biokompatibilita

V posledných dekádach záujem o materiály používané k nahradeniu kostného tkaniva prudko vzrástol. Možnosti ich použitia sú rôzne: uplatnenie nájdú v oblasti ortopedickej chirurgie, odontológie, oftalmológie, kardiológie ako aj v ďalších oblastiach medicíny.

Neživý materiál použitý v medicínskom prípravku, ktorý je určený k interakcii s biologickými systémami, je definovaný ako biomateriál. Používa sa na výrobu zariadenia slúžiaceho ako náhrada časti tela alebo jeho funkcie. [1]

Ľudský organizmus môže na implantovaný materiál reagovať rôznym spôsobom. Pri vhodne zvolenom materiáli môže dôjsť k úplnej tolerancii, naopak nesprávna voľba materiálu môže vyvolať nežiaduce až toxické účinky.

2.1 Charakteristiky biomateriálov

Biokompatibilita je schopnosť materiálu plniť svoju funkciu bez toho, aby po implantácii došlo k nevhodnej reakcii organizmu. Táto schopnosť závisí na jeho chemických vlastnostiach a odolnosti voči korózii v hostiteľskom prostredí.

Biointegrácia charakterizuje spôsobilosť materiálu k usadeniu živých buniek na jeho povrchu. Dochádza k spojeniu umelého a prírodného tkaniva. Závisí najmä na stave povrchu a na jeho drsnosti. K vylepšeniu tejto vlastnosti možno prispieť úpravami povrchovej vrstvy.

Biofunkcionalita predstavuje schopnosť materiálu naplniť funkciu, kvôli ktorej bol vytvorený a implantovaný do organizmu. Rozhodujúce sú hlavne jeho mechanické vlastnosti. V prípade, že bude kovový materiál použitý ako kostná náhrada, jeho biofunkcionalita bude tým lepšia, čím viac sa budú jeho elastické konštanty (Youngov modul pružnosti) približovať modulu pružnosti samotnej kosti. Keďže Youngov modul je u kovov vo všeobecnosti oveľa vyšší než u kostí, zlepšenie biofunkcionality spočíva v dosiahnutí čo najnižšieho modulu pružnosti. Tento jav je možné docieľiť aj použitím pórovitých materiálov, avšak na úkor mechanickej odolnosti. [2]

2.2 Rozdelenie biomateriálov podľa interakcie so živým tkanivom

Podľa toho, ako daný materiál reaguje so živým tkanivom, rozlišujeme 4 základné typy:

- Biotolerantné materiály
- Biokompatibilné materiály
- Bioaktívne materiály
- Biodegradovateľné materiály

2.2.1 Biotolerantné materiály

Tieto implantačné materiály sú tiež nazývané aj bioakceptovateľné. Sú tolerované kostným tkanivom. Medzi kosťou a implantátom vzniká rôzne silná väzivová vrstva. Patria sem ušľachtilé aj bežné kovy a legované ocele. [5]

2.2.2 Biokompatibilné materiály

Biokompatibilné materiály možno rozdeliť na 2 typy, a to na bioinertné a bioinaktívne. Sú to materiály, ktoré s organizmom chemicky nereagujú. Z hľadiska interakcie medzi bunkou a materiálom bioinertné materiály nepodporujú absorpciu molekúl a adhéziu buniek. Takýto typ materiálu sa používa predovšetkým v prípadoch, kedy je nevyhnutné predísť nežiaducej imunitnej reakcii, tvorbe krvnej zrazeniny a pod.

Z bioinertných materiálov sa vyrábajú umelé očné šošovky, hlavice a jamky kĺbových protéz a srdcových chlopní. Najčastejšie používaným bioinertným materiálom je titán, a to takzvaný technicky čistý titán, ktorý obsahuje 99 % Ti, a zliatiny titánu, napríklad Ti6Al4V.

Pred aplikáciou titánu je nutné najskôr vykonať určité povrchové úpravy, ktorých cieľom je zlepšiť jeho biokompatibilitu a inkorporáciu do organizmu. Úprava môže prebiehať viacerými spôsobmi: pieskovaním, plazmovaním, chemickými, elektrochemickými alebo inými procesmi. Titán nie je karcinogénny ani toxický prvok, nevyvoláva alergické reakcie a relatívne dobre sa s ním pracuje. Je tvárny, ľahko zvarateľný a zlievateľný.

Medzi ďalšie bioinertné materiály patria keramiky (napríklad aluminiumoxidová a zirkoniumoxidová) a uhlíkové materiály. Z hľadiska biokompatibility majú dokonca lepšie vlastnosti ako titán alebo iné kovy. [5], [6], [7]

2.2.3 Bioaktívne materiály

Bioaktívny materiál je schopný vytvárať priame a pevné väzby so živým tkanivom. Je vhodným podkladom pre kolonizáciu a usadzovanie buniek. V súčasnosti je rozšírená výroba 3D polymérnych nosičov, ktoré sú *in vitro* kolonizované bunkami a následne implantované do tela pacienta za účelom nahradenia poškodeného tkaniva kostí, ciev, chrupaviek alebo aj celého orgánu (pečene, obličky alebo čreva). Novým trendom v oblasti tkanivového inžinierstva je tzv. bioprinting. Je to jedna z najnovších metód výroby náhrad a pozostáva z vytvorenia trojrozmernej náhrady z čisto biologického materiálu. Vhodnými bioaktívnymi materiálmi sú niektoré kovy, hydroxyapatitová, tri- a tetrakalciová keramika, bioaktívna sklokeramika, uhlíkové kompozity a polyméry (polystyrén, polypropylén, polyuretán a iné). [5], [7], [8]

2.2.4 Biodegradovateľné materiály

Špecifickou kategóriou sú tzv. biodegradovateľné materiály. Nazývajú sa často aj vstrebateľné alebo resorbovateľné materiály. Ich doba účinku je obmedzená, pretože po implantovaní sa v tele postupne rozpúšťajú a vstrebávajú, čo má veľmi priaznivé účinky. Úzko s tým súvisí aj rýchlosť vstrebateľnosti, ktorá by mala byť porovnateľná s rýchlosťou regenerácie ľudského tkaniva. Tá sa líši v závislosti od veku človeka, vo všeobecnosti je to v rozmedzí štvrt' až pol roka. Ako biodegradabilné materiály sa používajú najmä biosklá, dvojfázový kalciumfosfát alebo materiály na báze vápenatých solí. [8]

2.3 Rozdelenie biomateriálov podľa typu materiálu

Rozlišujeme viaceré druhy biomateriálov: [2]

- kovové materiály
- keramické materiály
- syntetické polyméry
- kompozitné materiály
- biomateriály na prírodnej báze

2.3.1 Kovové biomateriály

Kovové materiály sa používajú kvôli svojej vysokej mechanickej odolnosti voči opotrebeniu a nárazom, vysokej pevnosti a húževnatosti. Ich nevýhodou je malá odolnosť voči korózii v kontakte s fyziologickým prostredím. Ďalšou nevýhodou je mnohonásobne vyššia hodnota Youngovho modulu pružnosti (100-250 GPa) oproti ľudskej kosti (20 GPa). Príkladom kovov používaných v medicíne sú Au, Ag, Ti a jeho zliatiny, nerez a zliatiny Co-Cr. Aplikujú sa ako zubné či kĺbové náhrady a používajú sa na výrobu skrutiek. [2]

2.3.2 Keramické biomateriály

V súčasnej dobe sú keramické biomateriály veľmi obľúbené. Hlavným dôvodom je ich vysoká biokompatibilita. Pre náhrady kostného tkaniva sa využíva kalciumfosfátová keramika, pre dentálne a ortopedické implantáty je najvhodnejší oxid hlinitý (Al_2O_3) alebo oxid zirkoničitý (ZrO_2). Keramika sa v medicíne nevyužíva výlučne ako biokompatibilný materiál. Vyrábajú sa z nej aj niektoré lekárske nástroje a zariadenia. Nevýhodami keramických materiálov je ich vysoká krehkosť, nízka pevnosť v ťahu a nízka elasticita. [1], [4]

2.3.3 Syntetické polyméry

Polyméry patria medzi biokompatibilné materiály, ktoré sa využívajú na výrobu implantátov. Vyznačujú sa okrem iných vlastností aj vysokou podobnosťou s prírodnými tkanivami. V niektorých prípadoch dochádza k biointegrácii, teda k prepojeniu umelého a prírodného tkaniva. Polymérne materiály sú využívané v protetike a sú vyrábané v rôznych formách: viskózne kvapaliny, vlákna, filmy a textílie. Teoreticky je možné pripraviť veľké množstvo polymérov, ale v praxi sa v medicíne využíva predovšetkým desať až dvadsať typov zlúčenín. [3]

2.3.4 Kompozitné biomateriály

Vďaka tomu, že kompozitné biomateriály kombinujú najvhodnejšie vlastnosti kovových, keramických, polymérnych a prírodných materiálov, dosahujú požadovanú biokompatibilitu, vysokú pevnosť a odolnosť voči korózii. Takto vznikajú napríklad uhlíkové kompozity a kostné cementy využívané v ortopedickej chirurgii ako kĺbové implantáty. V kardiológii sa využívajú ako srdcové chlopne alebo v stomatológii ako zubné náhrady. [1], [4]

V tejto práci je pozornosť venovaná primárne biokompatibilným materiálom na báze kovu.

3 Kovové biomateriály

Prvé materiály, ktoré sa začali používať ako biologicky prijateľné, boli nehrdzavejúce ocele, kobalt-chrómové zliatiny a neskôr aj zliatiny na báze Ni-Cr. Spoločnou vlastnosťou týchto materiálov je ich odolnosť voči korózii vo fyziologickom prostredí, a to vďaka vytvoreniu pasivačnej vrstvy. Je to priľnavá ochranná vrstva, ktorá sa na povrchu kovu vytvára v priebehu reakcie kovu s prostredím. Uvoľňovaniu kovových iónov sa však nedá zabrániť, čo môže v tele vyvolať nežiaduce vedľajšie účinky.

Nehrdzavejúce ocele sa predovšetkým používajú na výrobu nástrojov, implantátov alebo protéz. Výnimočné mechanické vlastnosti majú martenzitické ocele, ktoré sú určené na výrobu chirurgických nástrojov. Na výrobu implantátov sa prednostne používajú austenitické ocele. Ich koróziivzdornosť je spôsobená vysokým obsahom chrómu, čo môže z dlhodobého hľadiska predstavovať problém. Napriek tomu, že pasivačná vrstva vytvorená z oxidov bohatých na chróm je dostatočne veľká, nie je možné úplne zamedziť uvoľňovaniu toxických iónov Cr^{6+} . Odolnosť voči jamkovej korózii a mechanické vlastnosti sú niekedy vylepšované nitridáciou ocelí.

V tridsiatych rokoch 20. storočia sa ako prvé biomateriály začali používať kobalt-chrómové zliatiny. Vitallium (Co-Cr-Mo) sa používalo ako dentálny a ortopedický implantát už od roku 1940. Táto skupina zliatin sa vyznačuje lepšou koróziivzdornosťou než nehrdzavejúce ocele.

Zliatiny Ni-Cr a Ni-Cr-Be sa používali na výrobu dentálnych náhrad hlavne pre ich jednoduchú výrobu. Nikel však často vyvoláva alergické reakcie a berýlium je považované za karcinogénny prvok, preto sa už v dnešnej dobe tieto zliatiny nepoužívajú. [2]

3.1 Titán

Titán je po hliníku, železe a horčíku štvrtým najrozšírenejším prvkom v zemskej kôre. Nanešťastie ho iba zriedka nájdeme vo vysokých koncentráciách a nikdy nie v chemicky čistom stave. Preto je jeho spracovávanie veľmi nákladné. V prírode ho môžeme nájsť napríklad v zlúčeninách FeTiO_3 (ilmenit) alebo TiO_2 (rutil).

Kovy môžeme vo všeobecnosti rozdeľovať na základe viacerých kritérií, a to napríklad na železné a neželezné alebo ľahké a ťažké. Titán zaradujeme do skupiny neželezných ľahkých kovov.

Vlastnosti kovov sú dané väzbami medzi atómami v kryštálovej mriežke. Elektróny sú v kovoch veľmi slabo viazané. Atómy zdieľajú svoje valenčné elektróny a tieto voľné elektróny vytvárajú okolo kladne nabitých jadier elektrónový mrak, čo má za následok typické vlastnosti kovov: elektrickú vodivosť, kovový lesk, plasticitu, tvrdosť a pevnosť. [2]

3.1.1 Metalurgia titánu

Ako aj ďalšie iné kovy, napríklad Ca, Fe, Co, Zr, Sn, Ce a Hf, titán môže kryštalizovať v rôznych kryštalických štruktúrach. V každej modifikácii môže byť stabilný iba v určitom teplotnom rozmedzí. Proces premeny kryštalickej štruktúry nazývame alotropická modifikácia. Teplota, pri ktorej k tejto modifikácii dochádza, je označovaná ako tranzitná teplota.

Čistý titán vykryštalizovaný za nízkych teplôt má hexagonálnu mriežku (HCP – hexagonal close-packed) a označuje sa Ti- α . Pri vyšších teplotách ako $T_t = 882\text{ }^{\circ}\text{C}$ dochádza k zmene kryštálovej mriežky na mriežku kubickú priestorovú (BCC). Táto jeho forma je označovaná ako Ti- β .

Premena z Ti- β na Ti- α prebieha tzv. Burgersovým mechanizmom, ktorý spočíva v koordinovanom premiestňovaní atómov na krátku vzdialenosť (menšiu ako parameter mriežky).



Obr. 1 Čistý titán [29]

3.1.2 Fyzikálne a chemické vlastnosti titánu

Fyzikálne vlastnosti vyplývajú z umiestnenia v periodickej tabuľke prvkov. Titán s atómovým číslom 22 sa nachádza v IV.B skupine a tretiu a štvrtú vrstvu nemá úplne obsadenú elektrónmi. Vyznačuje sa preto veľkým merným elektrickým odporom a malou tepelnou vodivosťou. Má relatívne nízku hustotu a vysokú teplotu topenia (až $1668\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Titán je reaktívny kov. Vytvára zlúčeniny napríklad s horčíkom alebo berýliom. Jeho významnou prednosťou je odolnosť voči korózii. Na povrchu titánu vytvára kyslík ochrannú

pasivačnú vrstvu oxidu titaničitého s hrúbkou (50-100) nm, ktorá zaručuje kompatibilitu so živým tkanivom. [6], [10]

3.1.3 Mechanické vlastnosti titánu

Mechanické vlastnosti sú ovplyvnené obsahom prísadových prvkov. Ťažnosť čistého titánu sa pohybuje okolo 60 % a pevnosť v ťahu dosahuje 250 MPa. Pri vyšších teplotách titán stráca pevnosť, znižuje sa modul pružnosti a zvyšuje sa ťažnosť. Vhodnou metódou určenia tvrdosti je skúška podľa Brinella. Hodnota tvrdosti sa pohybuje v rozmedzí od 130 do 240 HBW. [10]

3.2 Zliatiny titánu

Titán môže vytvárať tuhé roztoky s veľkým množstvom prídavných prvkov. Tieto prvky ovplyvňujú oblasť stability fáz β a α . Práve podľa ich vplyvu na stabilitu jednotlivých fáz rozlišujeme prvky alfaénne, betaénne a neutrálne.

- Alfaénne prvky stabilizujú fázu α a zvyšujú hodnotu tranzitnej teploty premeny z α na β . Medzi ne patrí napríklad hliník.
- Betaénne prvky stabilizujú fázu β a na rozdiel od alfaénnych znižujú tranzitnú teplotu. Rozlišujeme prvky izomorfné, ktoré sa vyznačujú mriežkou BCC a sú miešateľné vo fáze β , a eutektoidné, ktoré majú väčšinou inú štruktúru a sú iba čiastočne miešateľné vo fáze β . Do tejto skupiny patrí molybdén.
- Neutrálne prvky sú prvky, ktoré ovplyvňujú tranzitnú teplotu iba veľmi slabo. Ich neutralita je zachovaná v prípade, že sú prítomné v malých koncentráciách. [2], [9]

3.2.1 Zliatiny α

Sú to zliatiny titánu, ktoré obsahujú prevažne alfaénne prvky. Tieto zliatiny nie sú veľmi citlivé na tepelné úpravy. Sú dobre zvarateľné a majú dobrú odolnosť proti tečeniu aj proti krehkému lomu, a to aj pri nízkych teplotách. Za stabilizujúce prvky považujeme hliník, kyslík, uhlík a dusík. Medzi legujúce prvky sa zaraďuje iba hliník, pretože ostatné spomenuté prvky sú považované za nečistoty – už ich malé množstvo znemožňuje tvarovateľnosť a zvyšuje pevnosť.

Občas sa k alfaénnym prvkom môže pridávať aj malé množstvo prvkov betaénnych. Tieto zliatiny potom označujeme pojmom pseudo- α zliatiny. Zvyčajne sa pridáva malé množstvo cínu, a to hlavne kvôli jeho priaznivému vplyvu na proces tepelného spracovania a zlepšeniu

mechanických vlastností. Môže sa pridávať aj zirkón, ktorý umožňuje väčší obsah hliníku a tým vyššiu pevnosť za tepla. [2], [9]

3.2.2 Zliatiny α/β

V týchto zliatinách sú vo veľkom množstve zastúpené alfa-génne aj beta-génne prvky, ktoré rozširujú dvojfázovú oblasť $\alpha+\beta$. Za izbovej teploty preto existuje veľká diverzita mikroštruktúr. [9] Mikroštruktúra závisí okrem zloženia aj na forme tepelného spracovania a na rýchlosti ochladzovania. Do tejto kategórie spadá väčšina titánových zliatin dostupných na trhu.

Počas kalenia sa v závislosti na rýchlosti ochladzovania a na obsahu betagénnych prvkov fáza β čiastočne rozkladá na fázu α alebo na martenzit α' . V prípade pomalého ochladzovania rozklad fázy β prebieha nukleáciou a rastom zrna novej fázy. Jej vznik začína na hraniciach zŕn a následne pokračuje smerom dovnútra zŕn fázy β . Takto vzniká lamelárna štruktúra, pričom rýchlosť ochladzovania určuje veľkosť lamely. Počas rýchleho ochladzovania sa fáza β čiastočne rozkladá na martenzit α' so šesťhrannou štruktúrou a typickou morfológiou – vznikajú ihličky alebo doštičky.

Objemový zlomok každej z fáz sa mení v závislosti na teplote a na dĺžke tepelnej úpravy. Zmenou podmienok pri termomechanickom spracovávaní je možné ovplyvniť podiely a morfológiu jednotlivých fáz a tak dosiahnuť optimálne mechanické vlastnosti. [9]

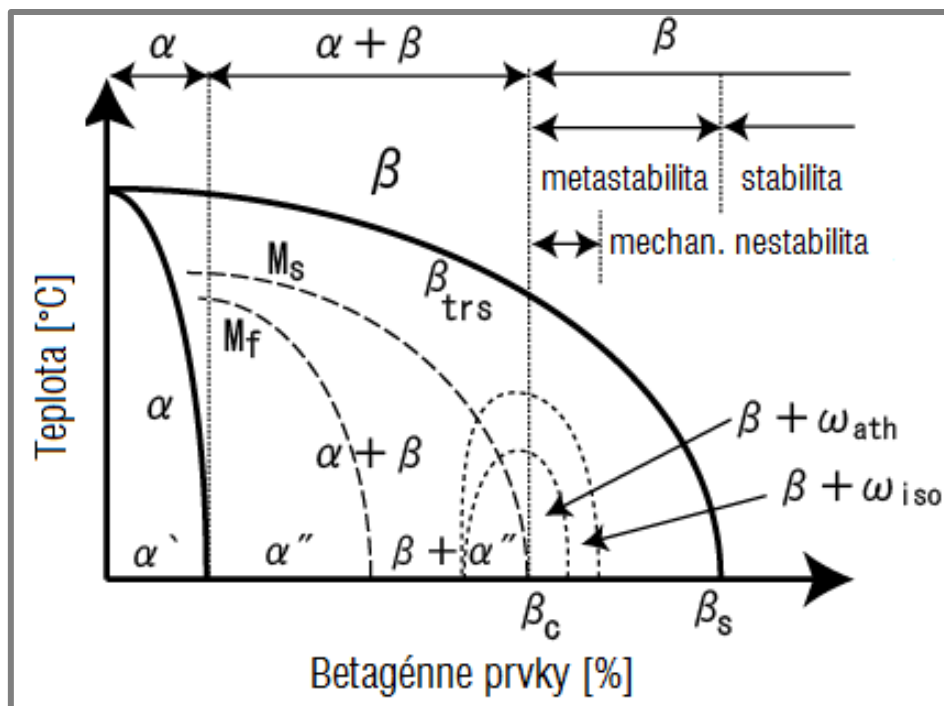
3.2.3 Zliatiny β

Do tejto skupiny zaraďujeme zliatiny, v ktorých je koncentrácia betagénnych prvkov vyššia ako hodnota β_C na Obr. 2. Môžeme rozlišovať β -stabilné a β -metastabilné zliatiny.

β -stabilné sú zliatiny s veľkým obsahom betagénnych prvkov (ich obsah je vyšší než hodnota β_S na Obr. 2). Sú termodynamicky stabilné, ich mikroštruktúra odpovedá výlučne štruktúre β za izbovej teploty. Tepelné úpravy nespôsobujú rozklad a nedochádza k žiadnemu spevneniu.

β -metastabilné zliatiny obsahujú menej betagénnych prvkov. Ich výroba je veľmi náročná, preto trvalo dlhú dobu, kým sa začali vyrábať. Je potrebné znížiť teplotu premeny α na β , aby sa spomalil jej priebeh. To je možné dosiahnuť pridaním veľkého množstva legujúcich prvkov alebo zvolením ich vhodnej kombinácie. Na získanie β zliatiny je potrebné zakalenie alebo normálne ochladenie. V tomto stave sú zliatiny väčšinou nestabilné a pri ohreve dochádza k zmene štruktúry.

Do teploty 500 °C sú tvarovateľné, dobre zvarateľné a majú vysokú pevnosť. Sú hmotnejšie než ostatné zliatiny titánu a po vytvrdení dosahujú pevnosť v ťahu až 1400 MPa. [10]



Obr. 2 Pseudobinárny diagram titánových zliatin [30]

3.3 Kobalt

3.3.1 Metalurgia

Kobalt (na Obr. 3) sa v prírode nachádza najmä ako sprievodný prvok niklových rúd alebo sulfidických rúd olova alebo medi. Najčastejšie býva súčasťou nerastov a minerálov, z ktorých najdôležitejší je smaltín, kobaltín, lineit a asbolan. Čistý kobalt však možno nájsť aj v železných meteoritoch, no iba v obmedzenom množstve. Výskyt kobaltu je ojedinelý a výroba je veľmi náročná, preto je jeho cena vysoká. Zvyčajne sa kobalt vyrába hydrometalurgicky alebo tiež elektrolýzou. [10]

3.3.2 Vlastnosti

V periodickej tabuľke prvkov sa kobalt nachádza v VII.B skupine a radí sa medzi prechodné kovy. Vyznačuje sa stálosťou na vzduchu, za zvýšenej teploty reaguje s halogénmi, uhlíkom, sírou, fosforom a bórom. Má nízku mernú hmotnosť, je tvrdý a odolný voči korózii.



Obr. 3 Kobalt [31]

3.4 Zliatiny kobaltu

Kobalt sa vyskytuje v 2 alotropických modifikáciách – α a β . Modifikácia α má hexagonálnu mriežku (HCP) a vyskytuje sa do teploty 417 °C. Nad touto tranzitnou teplotou dochádza k zmene mriežky na plošne centrovanú (FCC). Túto modifikáciu nazývame β . Kobalt väčšinou vytvára zliatiny s prvkami, ktoré sú mu blízke v periodickej tabuľke, a to napríklad nikel, chróm, molybdén a wolfrám. Vznikajú viaceré druhy zliatin: žiaruvzdorné, zliatiny s vysokou tvrdosťou a zliatiny pre tvrdé magnety. [10]

- Žiaruvzdorné zliatiny: Sú to zliatiny, ktoré obsahujú Co-Cr-Mo-Ni a používajú sa predovšetkým na výrobu tepelne namáhaných súčastí, ako sú napríklad lopatky plynových turbín. Ich výroba nie je nákladná, pretože sa nemusia vytvrdzovať hliníkom alebo titánom. Žiaruvzdorné vlastnosti kobaltových a niklových zliatin sú porovnateľné pri teplotách nad 800 °C. Sú dobre zlievateľné, no horšie sa zvarujú a obrábajú.

Tieto zliatiny však okrem priemyselného využitia nájdu uplatnenie aj v stomatológii, kde sa napríklad využíva zliatina Vitallium. Má výbornú odolnosť voči korózii a dobré mechanické vlastnosti, preto jej bude venovaná nasledujúca podkapitola.

- Zliatiny s vysokou tvrdosťou: Pridaním wolfrámu do kobalt-chrómovej matrice vznikajú zliatiny nazývané stelity. Nie sú vhodné na obrábanie, ale iba na odlievanie alebo zvarovanie.
- Zliatiny pre tvrdé magnety: Z týchto zliatin sa vyrábajú veľmi silné magnety, ktoré je možné používať aj za zvýšených teplôt, a to až do 525 °C. Patria sem zliatiny ako Fe-Co a Cu-Ni-Co. [10]

3.4.1 Vitallium

Používa sa predovšetkým v zubnom lekárstve na výrobu snímateľných náhrad (Obr. 4). Jeho zloženie je definované normou ČSN EN ISO 6871-1, ktorá určuje obsahy jednotlivých prvkov. Zliatina musí mať 85 hm. % kobaltu spolu s chrómom a niklom, kde obsah chrómu musí tvoriť minimálne 25 % a ďalej obsah molybdénu musí byť aspoň 4 hm. %. Má veľmi dobré mechanické vlastnosti – vysoká pevnosť v ťahu zaručuje odolnosť voči porušeniu lomom. Hodnota medze klzu je vyššia než 600 MPa, čo zabraňuje vzniku trvalej deformácie. Je vysoko biokompatibilný a nevyvoláva žiadne alergické reakcie. Ďalšími výhodami je jeho odolnosť proti tvorbe povlaku, nízka tvrdosť, hladký povrch, vysoký lesk a dlhá životnosť. [32]



Obr. 4 Snímateľná zubná náhrada zo zliatiny Vitallium 2000 [32]

3.5 Kobalt-chrómové a nikel-chrómové zliatiny

Medzi 2 základné typy kobalt-chrómových zliatin patria Co-Cr-Mo a Co-Ni-Cr-Mo. Zliatina Co-Cr-Mo sa veľmi dlho používala v stomatológii a tiež na výrobu umelých kĺbov. Účinkom tepelného spracovania sa transformuje jej mikroštruktúra a menia sa jej mechanické a elektrochemické vlastnosti. Na rozdiel od nerezových ocelí má väčší modul pružnosti, pevnosť, je odolná voči oteru a vďaka prítomnosti chrómu a kobaltu vykazuje aj výbornú odolnosť voči korózii. Okrem využitia v stomatológii sa táto zliatina využívala aj v ortopédii, napríklad na výrobu hlavíc stehenných kostí. Postupom času sa však ukázalo, že dochádzalo k uvoľňovaniu kovových iónov do tela, čo malo na organizmus nepriaznivé účinky.

Zliatina Co-Ni-Cr-Mo sa používa na náhradu vysoko zaťažovaných kĺbov – bedrového a kolenného. Jej zloženie je nasledovné: obsahuje (19-21) % Cr, (33-37) % Ni a (9-11) % Mo.

Kobalt-chrómové zliatiny sa vo všeobecnosti vyznačujú vysokou odolnosťou voči korózii, a to vďaka prirodzenému vzniku pasívnej vrstvy v prostredí ľudského tela. [9]

3.5.1 Oralium

Jedna z najpoužívanejších kobalt-chrómových zliatin je oralium. Je to dentálna zliatina s vysokou pevnosťou, biokompatibilitou a koróznou odolnosťou. Neobsahuje nikel, čím sa potenciálne riziko pre ľudský organizmus znižuje. Obsahuje 63,5 hm. % kobaltu, 28,5 hm. % chrómu a 5,8 hm. % molybdénu. Ďalej môže obsahovať aj mangán, kremík a železo, no množstvo týchto prvkov je zanedbateľné (menej než 1 hm. %). Z tejto zliatiny sa vyrábajú napríklad snímateľné dentálne náhrady.

Dentálna zliatina oralium ceramic je zliatina na báze kobaltu s podobným zložením ako oralium. Ide o neušľachtilú zliatinu určenú pre kovokeramické systémy – má schopnosť spojiť sa s takmer všetkými bežne používanými keramickými, kompozitnými a plastovými materiálmi. Tak ako oralium, ani táto zliatina neobsahuje nikel ani berýlium. [28]



Obr. 5 Dentálna zliatina Oralium [28]

3.6 Horčík

Horčík je lesklý kov šedej farby. Je to šiesty najrozšírenejší prvok v zemskej kôre. Je veľmi ľahký, jeho hustota je 1738 kg/m^3 . Vyskytuje sa vo forme zlúčenín. Nie je toxický pre organizmus. Okrem medicínskych prípravkov je horčík súčasťou ľahkých zliatin určených na výrobu súčiastok do automobilov, lietadiel a iných dopravných prostriedkov.

Jeho výroba a spracovanie sú náročné, pretože je veľmi reaktívny. Horčíkové zliatiny sa musia taviť, odlievať a zvärať pod ochrannou atmosférou obsahujúcou inertné plyny alebo SF_6 . [16]

Horčíkové súčiastky vystavené agresívnym vonkajším podmienkam musia byť chránené pred koróziou vhodnými povlakmi. Pre medicínske účely je však chemická reaktivita horčíka výhodná. Je považovaný za perspektívny materiál v oblasti výroby biodegradovateľných implantátov – implantátov odbúrateľných v ľudskom tele.



Obr. 6 Horčík [33]



Obr. 7 Medicínske nástroje z Mg [34]

Hlavnou výhodou je, že horčík v ľudskom tele postupne koroduje, pričom produkty tohto procesu nie sú toxické, karcinogénne, nevyvolávajú alergickú reakciu a sú ľahko vylúčiteľné prirodzenými cestami. Preto sa hodí na výrobu implantátov, ktorých funkcia je iba dočasná – napríklad na výrobu stentov alebo skrutiek na fixáciu kostí. Biodegradovateľný materiál sa postupne rozkladá a nahrádza sa tkanivom, preto nie je potrebná ďalšia operácia určená na jeho odstránenie. V súčasnosti sa na fixáciu zlomenín používajú hlavne polymérne biomateriály, no práve vďaka dobrým vlastnostiam sa do popredia dostáva horčík a jeho zliatiny. Mechanické vlastnosti horčíkových zliatin spolu s vlastnosťami kovových a polymérnych materiálov sú uvedené v Tab. 1. Tab. 1 zobrazuje aj vlastnosti ľudskej kosti. [16]

Tab. 1 Porovnanie hustoty a mechanických vlastností rôznych materiálov a kosti [16]

Materiál/ Tkanivo	Hustota [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	Pevnosť v ťahu [MPa]	Modul pružnosti [GPa]
Titánové zliatiny	~4,5	600-1100	110
Korózi- vzdorné oceľ	~8	600-1000	200
Kyselina polymliečna (PLA)	~1	~30	~2
Horčíkové zliatiny	~2	150-450	45
Kosť	~2	30-280	5-20

Z tabuľky vyplýva, že horčíkové zliatiny majú vyššiu pevnosť ako polymérny materiál, čo je dôležitým faktorom pri fixácii zlomených kostí, kde pôsobia veľké sily. Taktiež ich ostatné vlastnosti ako hustota, pevnosť a modul pružnosti sa približujú vlastnostiam kostného tkaniva viac než vlastnosti iných kovových materiálov.

Výroba horčíkových implantátov však nie je jednoduchá a vyžaduje si komplexné zvládnutie metalurgie, korózie, mechaniky, chémie aj biológie tohto ľahkého kovu. Všetky tieto aspekty si však vyžadujú podrobnejší výskum.

3.7 Horčíkové zliatiny

Kvôli nízkej pevnosti čistého horčíka sú predmetom skúmania horčíkové zliatiny, ktoré obsahujú ďalšie kovy zvyšujúce pevnosť. Najskôr sa výskum zameriaval prevažne na zliatiny určené pre konštrukčné účely v leteckom či automobilovom priemysle. Neskôr sa objektom štúdií stali aj horčíkové zliatiny, ktoré boli priamo určené na aplikáciu v medicíne, ako napríklad Mg-Ca alebo Mg-Zn-Ca.

Prítomnosť legujúcich prvkov zlepšuje okrem pevnosti aj zlievateľnosť (Al, Zn), ťažnosť (Al, Li, Mn, Zr), odolnosť voči korózii (Zn, Mn), odolnosť voči tečeniu za zvýšených teplôt (Ca, Mn) alebo má priaznivý vplyv na zjemnenie štruktúry (Zr). Voľba vhodných legujúcich prvkov súvisí s ich prijateľnosťou organizmom. Niektoré kovy sú pre organizmus prospešné (Mg, Zn, Ca), iné majú na ľudské telo negatívny vplyv (Al, Li). Keďže sa materiál v tele rozkladá, je nutné dodržiavať maximálne doporučené denné dávky kovov. Kovy, ktoré môže organizmus prijímať vo veľmi malom množstve, musia byť v zliatine obsiahnuté minimálne alebo musia byť odstránené. Obzvlášť nevhodným legujúcim prvkom je hliník, ktorý podľa niektorých štúdií negatívne vplýva na neuróny a dokonca spôsobuje Alzheimerovu chorobu. Aj to je dôvodom, prečo sa v súčasnej dobe výskum zameriava na zliatiny, ktoré hliník neobsahujú. Uprednostňujú sa zliatiny s obsahom vápnika, zinku a kovov vzácnych zemín ako ytrium a niektoré lantanoidy. [16], [35], [36]

3.8 Zliatiny s tvarovou pamäťou

Zliatiny s tvarovou pamäťou (ďalej SMA, z ang. „Shape Memory Alloys“) sa vyznačujú tým, že po deformácii sa môžu vrátiť do svojho pôvodného tvaru – dochádza k úplnému zotaveniu a obnoveniu pôvodného stavu materiálu. Veľký význam majú hlavne ich pseudoelastické vlastnosti: superelastická a tvarová pamäť.

Najznámejšou a najvýznamnejšou zliatinou patriacou do skupiny zliatin s tvarovou pamäťou je Ni-Ti. Efekt tvarovej pamäte bol pritom objavený náhodne. Táto zliatina dostala obchodný názov Nitinol, a to kvôli jej zloženiu (Ni, Ti) a miestu objavu (Naval Ordnance Laboratory). Má výnimočné vlastnosti, ktoré budú priblížené v nasledujúcich podkapitolách. Predmetom štúdií zameraných na ďalší vývoj Nitinolu bola hlavne samotná príprava zliatiny a objasnenie mechanizmu pamäťových prejavov. [17]

Najvýznamnejšie využitie Nitinolu je predovšetkým v kardiochirurgii na výrobu stentov.

3.8.1 Martenzitická premena

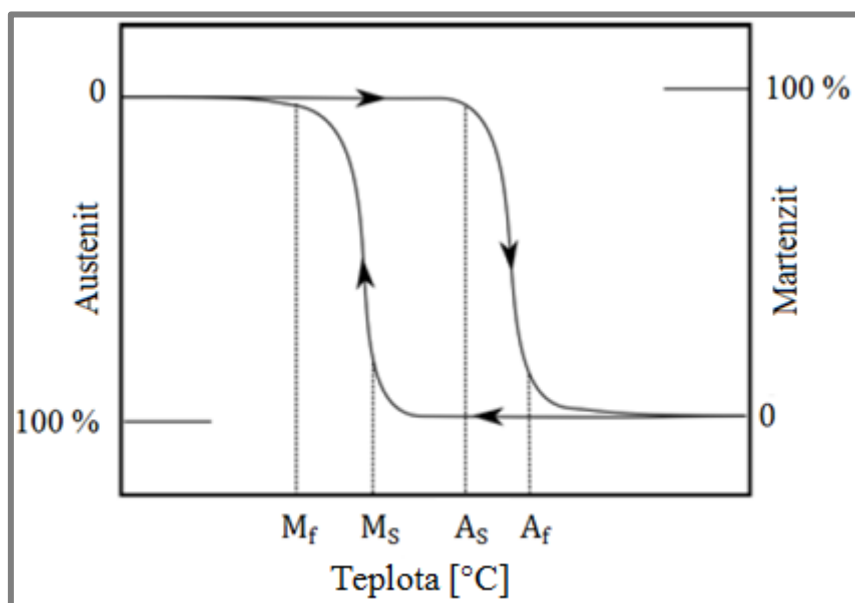
Pseudoelastické vlastnosti vyplývajú z existencie fázovej premeny v tuhom stave nazývanej termoelastická martenzitická premena. [18] Historicky je termín martenzitickej premeny spojený s premenou austenitu na martenzit u ocelí. Všeobecne sa ale viaže aj k zliatinám, ktorých premeny majú niektoré typické vlastnosti premien ocelí – patria sem zliatiny na báze železa, titánu a ušľachtilých kovov alebo niektoré čisté kovy (Co, Ti, Ni). [19], [20]

Martenzitická premena je proces usporiadaného premiestňovania atómov, a to na vzdialenosť menšiu než parameter mriežky (rádovo na vzdialenosť desatiny medziatómovej vzdialenosti). Absencia difúzie umožňuje, aby premena prebiehala okamžite a nezávisle na rýchlosti ochladzovania danej zliatiny.

Počas transformácie nedochádza k zmene chemického zloženia. Dochádza iba k elastickým deformáciám, ktoré sú vratné, preto hovoríme o termoelastickej martenzitickej premene.

3.8.1.1 Teplota martenzitickej premeny

Premena začína na teplote M_s (martenzit start) a končí pri teplote M_f (martenzit finish). Medzi týmito dvoma teplotami dochádza ku koexistencii dvoch fáz (martenzitickej a austenitickej). Inverzná transformácia naopak začína na teplote A_s (austenit start) a je dokončená pri teplote A_f (austenit finish), ktorá je vyššia než M_s . Rozdiel medzi týmito dvoma teplotami sa nazýva teplotná hysterézia. Je to rozdiel medzi teplotou, pri ktorej je materiál z 50 % transformovaný na austenit počas ohrevu a z 50 % transformovaný na martenzit počas ochladzovania. Pri premene vzniká hysterézná slučka (Obr. 8). [21], [22]



Obr. 8 Teplotná hysterézia počas martenzitickej premeny [38]

Šírka teplotnej hysterézie môže byť rôzna, pohybuje sa v rozmedzí 1 °C až 60 °C. V praxi to znamená, že zliatina, ktorá by bola plne transformovaná na austenit pri telesnej teplote, by musela byť ochladená na teplotu cca +5 °C, aby došlo k úplnej transformácii na martenzit. Pri termoelastickej martenzitickej premene sú teplotné hysterézie menšie než pri netermoelastickej.

Dôsledok hysterézie sa prejavuje aj pri silovom namáhaní. Striedavé ťahové zaťaženie spôsobuje premenu austenitu na martenzit.

Výsledné vlastnosti zliatin Ni-Ti súvisia s teplotami, pri ktorých tieto fázové premeny počas ohrievania a ochladzovania prebiehajú. Tie závisia na chemickom zložení (pomer niklu a titánu, ternárne zliatiny Ni-Ti-X) a na termomechanickom spracovaní (kalenie, žihanie, obrábanie). Ich hodnoty boli získané experimentálne. [26]

3.8.1.2 Fázy v Ni-Ti

V zliatinách Ni-Ti pozorujeme 2 typy fázovej premeny:

- Austenitická \Leftrightarrow Martenzitická ($B2 \Leftrightarrow B19'$)
- Austenitická \Leftrightarrow Intermediárna fáza \Leftrightarrow Martenzitická ($B2 \Leftrightarrow R \Leftrightarrow B19'$)

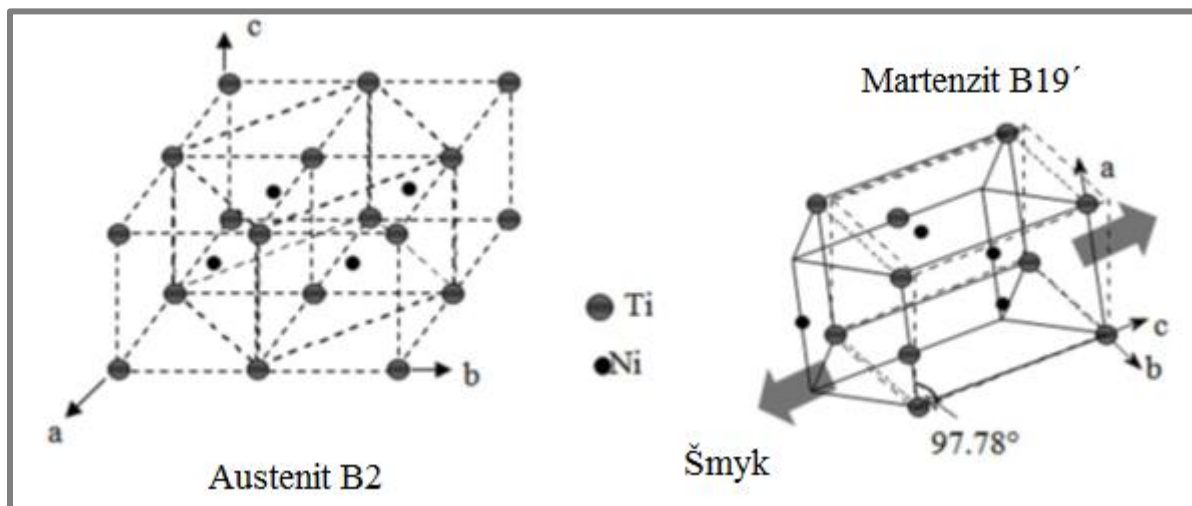
Štruktúra austenitu, martenzitu (Obr. 9) a intermediárnej fázy bola určená pomocou rôznych techník štruktúrnej analýzy.

B2 fáza – intermetalická fáza Ni-Ti má usporiadanú, priestorovo centrovanú kubickú štruktúru typu B2 a je označovaná ako austenit. Táto fáza je kľúčová pre vznik javu tvarovej pamäte. [24]

R-fáza – za určitých podmienok môže pri ochladzovaní fáze B2 dôjsť k vzniku romboedrickej fáze R. Pri premene $B2 \Leftrightarrow R$ je taktiež pozorovaná tvarová pamäť a superelastická.

B19/B19' fáza – štruktúra martenzitu je komplexná. U niektorých zliatin sa vyskytuje martenzitická fáza B19, ktorá má ortorobickú štruktúru. Dôležitý podiel na prejave tvarovej pamäte v zliatinách Ni-Ti má monoklinický martenzit B19'. Monoklinická forma je zároveň bežnejšia než ortorombická. [25], [26]

Martenzitická premena môže byť vyvolaná buď tepelne (znížením teploty pod M_s) alebo mechanicky. Mechanické namáhanie spôsobuje martenzitickú transformáciu aj pri teplote vyššej než je M_s . Hraničnou teplotou, kedy ešte mechanické zaťažovanie vyvolá transformáciu austenitu na martenzit, je teplota M_d (martenzit deformation).



Obr. 9 Štruktúra austenitu a martenzitu v zliatine Ni-Ti [26]

3.8.2 Pseudoelastické vlastnosti

Zliatiny SMA sa vyznačujú viacerými pseudoelastickými vlastnosťami, medzi ktoré okrem tvarovej pamäte patrí aj superelastickosť a kaučukovitosť martenzitu.

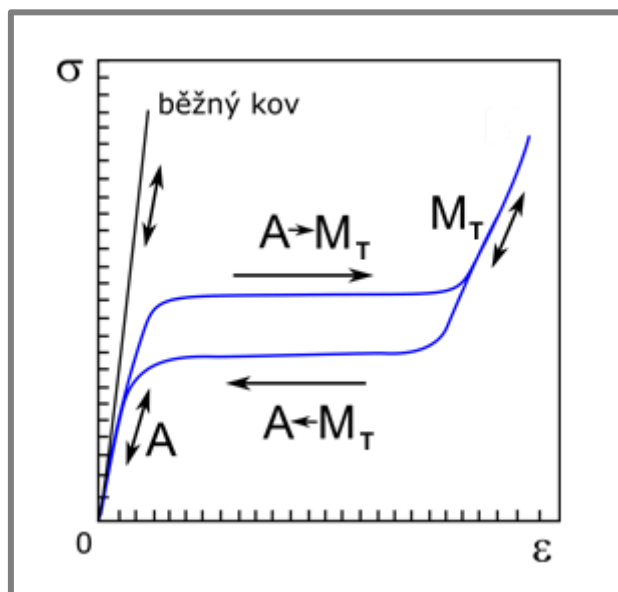
3.8.2.1 Tvarovo pamäťový efekt

Pamäťový efekt je schopnosť materiálu zachovať si po deformácii svoj pôvodný tvar. Pri jednosmernom pamäťovom efekte sa tvar zachováva iba v austenitickej fáze, čo znamená, že si materiál „pamätá“ iba jednu polohu (austenit). Ide o bežný pamäťový efekt, kedy je vzorka deformovaná v oblasti martenzitu (pod M_s alebo M_f). Pri ohreve nad teplotu A_s dochádza k spätnej premene martenzitu na austenit, ktorá je sprevádzaná úplným zotavením materiálu. Pamäťový efekt je možné aktivovať až po novej deformácii martenzitu, ktorá nesmie prekročiť medznú hodnotu M_d . Po prekročení tejto hodnoty sa začínajú tvoriť dislokácie a deformácia sa zmení na nevratnú (plastickú). [26]

3.8.2.2 Superelastickosť

Superelastickosť sa prejavuje úplným obnovením tvaru po odstránení zaťaženia. Nastáva pri namáhaní pri teplote $T > A_f$. Kým u bežných kovov je elastická deformácia relatívne malá (do 1 %), v tomto prípade vratná deformácia dosahuje hodnôt aj nad 10 %. Napätie pôsobí

najskôr v oblasti elastickej deformácie a je úmerné deformácii. Dosiahnutie kritickej hodnoty napätia spôsobí, že sa začne tvoriť martenzit. Po odstránení zaťaženia sa martenzit spätne premení na austenit, až deformácia úplne vymizne. Tento jav je zobrazený na Obr. 10. [26]



Obr. 10 Superelasticita [26]

3.8.3 Nítinol a jeho aplikácie

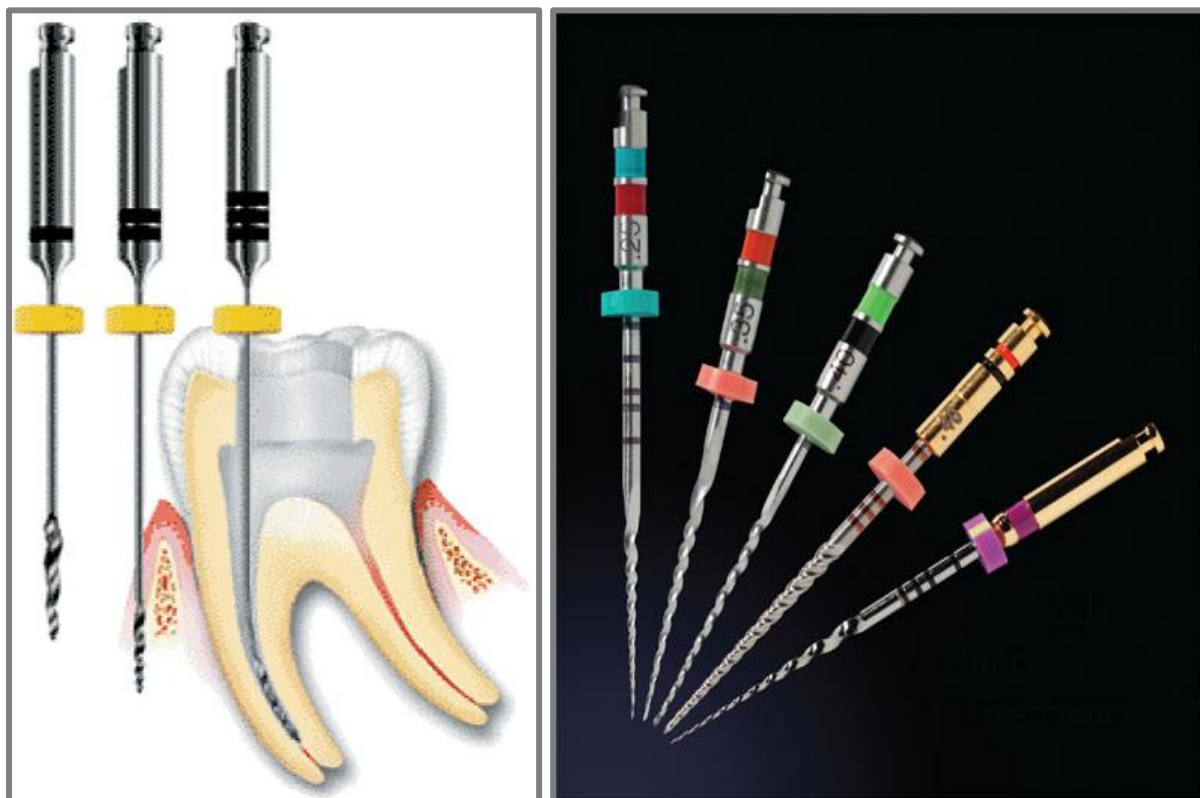
Z hľadiska biokompatibility je zliatina Ni-Ti nejednotná. Problém predstavuje hlavne prítomnosť niklu, ktorý môže vyvolávať alergické reakcie. Pre pacientov, u ktorých sa prejavila alergická reakcia na nikel sa odporúča použitie materiálov, ktoré nikel neobsahujú. Aby sa dala táto zliatina považovať za vhodný implantačný materiál, implantačný zákrok je potrebné vykonať lepšou než štandardnou metódou.

Súčasný poznatky o korózných vlastnostiach zliatiny Ni-Ti sa týkajú hlavne drôťkov používaných v ortodoncii. Štúdií zameraných na korózne prejavy zliatiny v ľudskom tele je oveľa menej, preto sa výskum orientuje predovšetkým na túto oblasť.

Korózna odolnosť zliatiny Ni-Ti závisí na tvorbe pasivačnej vrstvy oxidov na jej povrchu. Fyziologické prostredie môže túto vrstvu porušovať, preto je dôležitá adekvátne úprava povrchu. K zvýšeniu korózne odolnosti prispieva napríklad chemické leptanie. Ďalšou možnosťou je povlakovanie kovovými povlakmi (napr. Au) alebo polymérnymi povlakmi (polyuretán, teflón).

Medzi najpoužívanejšie zliatiny na báze Ni-Ti patrí superelastická zliatina SE508 a SMA zliatina SM495.

Použitie týchto zliatin je rozsiahle – využívajú sa na fixáciu zlomenín v traumatológii, na výrobu zubných strojčiek v ortodoncii (Obr. 12) a v neposlednom rade aj v ortopedickej chirurgii. Pri výrobe strojčiek je podstatný efekt tvarovej pamäte – v snahe obnoviť svoj pôvodný tvar sa drôtik natáhuje, čím pôsobí na zuby konštantnou silou. Zliatiny Ni-Ti sa vďaka pružnosti a ohybnosti používajú aj na výrobu lekárskeho nástroja (Obr. 11), pretože zaručujú jemnú manipuláciu s nástrojom počas lekárskeho zákroku.

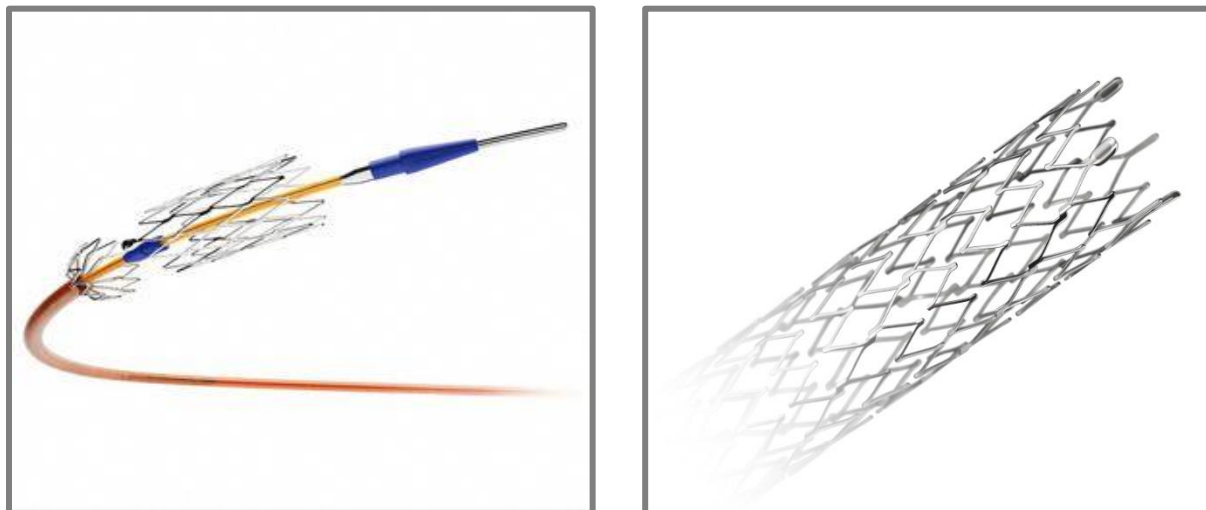


Obr. 11 Nástroje z Nitinolu používané v stomatológii [40], [41]



Obr. 12 Drôtik na zubný strojček [42]

Ďalším medicínskym odvetvím, v ktorom sa využívajú zliatiny SMA, je kardiológia. Do popredia sa v súčasnosti dostáva výroba samoexpanzných stentov – pružiniek, ktoré slúžia k rozťahovaniu ciev (Obr. 13). Pri telesnej teplote dochádza k expanzii stentu, čo vyvolá rozšírenie zúženej cievy. Stenty sa ďalej používajú aj k uvoľňovaniu upchatých žlčovodov.



Obr. 13 Kardiovaskulárne stenty [43], [44]

4 Požadované vlastnosti implantačných materiálov

Výber materiálu, ktorý má byť použitý k výrobe implantátu, sa odvíja od funkcie, ktorú má daný implantát splniť. Vývoj nových biomateriálov je výsledkom práce nielen materiálových inžinierov a vedcov, ale aj lekárov, patológov a biomedicínskych inžinierov. Kovový implantát musí disponovať určitými vlastnosťami, aby bezpečne, správne a predovšetkým dlhodobo plnil svoju funkciu v ľudskom tele. Správne zvolený materiál musí byť biokompatibilný, odolný voči korózii a opotrebeniu a oseointegrovať sa. Tieto jednotlivé požiadavky budú podrobnejšie vysvetlené v nasledujúcich kapitolách.

4.1 Biokompatibilita implantačných materiálov

Ako už bolo spomenuté v prvej kapitole, materiál musí byť zvolený tak, aby v tele nevyvolal žiadne nežiaduce reakcie. Z hľadiska biokompatibility sú teda požiadavky veľmi komplexné: je potrebné použiť materiál, ktorý v tele nevyvolá alergickú reakciu, nespôsobí zápal a nevylučuje kovové ióny, ktoré sú pre organizmus toxické. Zároveň však platí, že materiál bezpečne použitý na výrobu ortopedického implantátu môže byť nevhodný na kardiovaskulárne použitie. Výber materiálu je špecifický a konkrétny materiál nie je možné aplikovať vo všetkých oblastiach medicíny zároveň.

4.2 Mechanické vlastnosti materiálov

Za najdôležitejšiu vlastnosť u zubných protéz (ale aj ďalších implantátov) je považovaná pevnosť. Je potrebné, aby náhrady dokázali odolať silám pri žuvaní a tiež aj opotrebeniu od častíc z potravy. Vzhľadom na to, že sú namáhané na ťah, tlak, ohyb aj krut, určuje sa u nich ťažnosť, kontrakcia a stanovuje sa medza klzu a pevnosti. Pri spracovaní materiálu je dôležitá najmä ťažnosť a tvárnosť. Odolnosť voči deformácii spôsobenej vonkajšou silou je zaručená dostatočnou tuhosťou daného materiálu. [12]

V ústnej dutine dochádza k oteru od vlastných zubov a zároveň k abrázii od cudzích tvrdých častíc, preto je dôležitá aj dostatočná tvrdosť.

U zubných náhrad je potrebné posúdiť únavu materiálu, keďže sú namáhané aj cyklicky. Únava materiálu popisuje vzťah medzi napätím a počtom cyklov, kde po prekročení určitej hodnoty počtu cyklov dochádza k vzniku mikrotrhlín, ich následnému šíreniu a nakoniec k vzniku lomu aj pri malom napätí.

Ďalším významným faktorom je tzv. creep alebo tečenie. V dôsledku creepu napríklad u amalgámu vznikajú na okraji výplne fraktúry a sekundárne kazy. [6], [12]

4.3 Fyzikálne vlastnosti

Implantáty musia okrem mechanických vlastností spĺňať aj iné požiadavky. Musia mať napríklad vhodnú farbu, ktorá súvisí s leskom a odrazivosťou. Vyleštené kovy odrážajú až 95 % svetelného toku, kým odrazivosť nekovových materiálov sa pohybuje okolo 80 %. Požadovanú farbu môžeme dosiahnuť pridaním farebných pigmentov. [12]

V dôsledku príjmu potravy dochádza v ústnej dutine k prudkým zmenám teploty. Zubné materiály musia byť preto odolné voči cyklickým zmenám teploty. K ešte väčším zmenám teploty dochádza v laboratóriách pri samotnej výrobe a spracovávaní týchto materiálov, kde sa teploty môžu pohybovať aj v rozmedzí (800-1600) °C (napríklad pri odlievaní). Preto je veľmi podstatná tepelná rozťažnosť a tepelná vodivosť materiálu. Kovy, ktoré veľmi dobre vedú teplo, môžu pri vysokých teplotách spôsobiť dráždenie mäkkého tkaniva. Veličina, ktorá udáva množstvo tepla potrebné na roztavenie kovu, sa nazýva merné teplo. Materiál charakterizujú aj ďalšie veličiny, ako napríklad tepelná difúzia, koeficient lineárnej tepelnej rozťažnosti a objemový koeficient rozťažnosti. [12]

Materiál musí mať optimálne povrchové vlastnosti. Vďaka prítlačlivosti atómov a molekúl dochádza k adhézii, ktorá je navyše ovplyvnená zmáčavosťou povrchov. S rastúcim kontaktným povrchom a zmenšujúcim sa uhlom medzi spojovanými materiálmi je pôsobenie adhézie silnejšie.

Počas života môže pacient podstupovať rôzne vyšetrenia, medzi ktoré patrí aj magnetická rezonancia. Preto je potrebné vedieť, ako sa dané materiály správajú v magnetickom poli. Týka sa to predovšetkým kovových materiálov. Niektoré spôsobujú zosilňovanie magnetického poľa (nazývame ich feromagnetické), iné naopak magnetické pole zoslabujú (diamagnetické látky). Prítomnosť kovu v tele môže navyše spôsobiť deformáciu alebo degradáciu obrazu magnetickej rezonancie, čím môže dôjsť k chybnjej interpretácii výsledkov vyšetrenia. V prípade titánu k znehodnoteniu obrazu nedochádza. Ak sú však prítomné nečistoty hoci aj v malom množstve, k degradácii obrazu dôjsť môže. [12]

4.4 Chemické vlastnosti a koróziivzdornosť

Chemické vlastnosti úzko súvisia s elektrickými vlastnosťami, preto ich spoločne označujeme ako elektrochemické. Patrí sem napríklad koróziivzdornosť, ktorá je veľmi dôležitá nielen v oblasti zubného lekárstva, ale aj v ortopédii a kardiológii. Vo všeobecnosti sú ušľachtilé kovy odolnejšie voči korózii. Na rozdiel od neušľachtilých kovov s kladným potenciálom majú ušľachtilé kovy potenciál záporný. Keď sa však kovy začnú pokrývať vrstvou oxidov, dochádza k zmene korózneho potenciálu a neušľachtilé kovy sa stávajú stabilnejšími. Tento proces sa nazýva pasivácia a je typický napríklad pre titán alebo chróm. [11]

Prostredie ľudského tela sa chemicky aj fyzikálne líši od okolitého prostredia. Kov, ktorý je za normálnych okolností na vzduchu inertný, môže v tele skorodovať. Navyše v rôznych častiach ľudského tela je koncentrácia kyslíku a hodnota pH rôzna. Implantát, ktorý v jednej časti tela nepodlieha korózii, môže korodovať v inej časti tela a podobne.

V ideálnom prípade musí byť odolnosť voči korózii taká, aby sa hladina uvoľnených kovových iónov z implantovaného materiálu udržiavala na nízkych hodnotách po celú dobu, ako je materiál v tele implantovaný. Zvyčajne sa táto doba pohybuje od 30 rokov a vyššie. [11]

4.4.1 Korózia kardiovaskulárnych implantátov

Kardiovaskulárne implantáty musia byť vysoko biokompatibilné s ľudskou krvou, inak môže dôjsť k hemodynamickej poruche alebo k vzniku krvných zrazenín. Implantáty sú vyrábané napríklad z nerezových ocelí, titánu, grafitu, nikel-kobaltových a kobalt-chrómových zliatin. Výber materiálu je daný nielen jeho biokompatibilitou, ale aj jeho dizajnom, ktorý musí zaručiť plynulý tok krvi.

Na výrobu kardiovaskulárnych stentov (pružiniek, ktoré sa využívajú k rozširovaniu ciev) sa používa predovšetkým nerezová oceľ 17 349, ale aj kobalt-chrómové a titánové zliatiny a zliatiny s tvarovou pamäťou (vyššie spomínaná zliatina Ni-Ti). Tie sa používajú na výrobu samoexpanzných stentov, ktoré majú schopnosť rozpínať sa so zvyšujúcou sa teplotou. Bolo však zistené, že uvoľňovanie iónov niklu, chrómu a molybdénu z nerezových stentov môže vyvolať zápalovú alebo inú imunitnú reakciu. [11]

Kobalt-chrómové zliatiny, ktoré sa v minulosti používali na ortopedické alebo dentálne účely, sa odnedávna začali používať aj v kardiochirurgii. Vďaka ich vysokému modulu pružnosti, ktorý dosahuje hodnotu 210 GPa, sa tiež začali využívať na výrobu stentov.

Používanie vyššie uvedených materiálov však môže predstavovať riziko uvoľňovania ťažkých kovov do organizmu. Riešením tohto problému by mohlo byť použitie odbúrateľných implantátov vyrobených zo zliatin na báze horčíku, ktorý je pre ľudské telo prirodzený a neškodný. Vďaka úplnému rozloženiu implantátu v tele nie je nutná ďalšia operácia a doba zotavenia pacienta je oveľa kratšia. Na Obr. 14 sú zobrazené skrutky vyrobené z horčíkovej zliatiny, ktoré slúžia na fixáciu zlomených kostí. Tieto skrutky sa po splnení ich účelu v tele samy rozpadnú, takže nie je potrebný chirurgický zákrok určený k ich odstráneniu. Princípu biodegradability bude venovaná celá nasledujúca podkapitola.

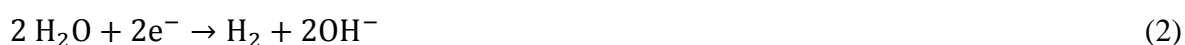


Obr. 14 Skrutky na fixáciu kostí vyrobené z horčíkovej zliatiny [16]

Podobné výhody môžu mať aj odbúrateľné polymérne implantáty, tie však nemajú dostatočné mechanické vlastnosti, preto sú oveľa menej vhodné než kovové. Výroba degradovateľných materiálov je ale stále veľmi náročná, preto je v tejto oblasti potrebný ďalší vývoj. [11]

4.4.1.1 Biodegradabilita a jej využitie

Biodegradovateľný materiál je v ľudskom tele vystavený kvapalnému prostrediu, v ktorom postupne podlieha korózii. Následne je nahradzovaný novým tkanivom. Telesné tekutiny sú približne neutrálne vodné roztoky, ktoré obsahujú anorganické ióny aj organické látky. Z hľadiska korózie je dôležitá najmä prítomnosť chloridových iónov. Samotná korózia horčíku je elektrochemický dej, ktorý sa skladá z oxidačnej reakcie (rovnica (1), rozpúšťanie kovu) a redukčnej reakcie (rovnica (2), redukcia vody):



Na povrchu horčíku sa tvorí pasivačná vrstva MgOH, ktorá predstavuje bariéru medzi kovom a prostredím a spomaľuje ďalšiu koróziu (3):



Ako už bolo spomenuté, telesné tekutiny obsahujú chloridové ióny, ktoré pasivačnú vrstvu poškodzujú a taktiež urýchľujú rozpúšťanie horčíku. To má za následok urýchľovanie korózie. Naopak, prítomnosť iónov hydrogenfosforečnanu, aj v nepatrnom množstve, koróziu spomaľuje. [16], [36]

Počas korózie dochádza k uvoľňovaniu plynného vodíka. Ak vzniká príliš rýchlo, môžu sa na rozhraní implantátu a kosti vytvoriť vodíkové kapsy. Tkanivo sa potom oddeľuje od

implantátu a zhoršuje sa hojenie, čo je nežiaduce. Korózia horčíkového implantátu preto musí byť regulovaná a musí prebiehať pri určitej rýchlosti. Rýchlosť nesmie byť vysoká, aby sa implantát nerozložil skôr, než splní svoju funkciu. Nesmie byť ani príliš nízka, aby nebránil prirodzenému rastu nového tkaniva. Optimálna rýchlosť rozkladu približne zodpovedá rýchlosti rastu nového tkaniva. Práve rýchlosť degradácie horčíkových zliatin je problémom, ktorým sa zaoberá ďalší vývoj v oblasti degradovateľných zliatin. [16], [36], [37]

4.4.2 Korózia dentálnych implantátov

Typy zubných implantátov rozdeľujeme na subperiosteálne implantáty (vsádzajú sa pod okosticu) a endoseálne implantáty, ktoré sa vsádzajú priamo do kosti. V modernej medicíne sa stretávame predovšetkým s endoseálnymi implantátmi. Môžu mať formu ihlíc, cylindrov, kužeľov, schodov či dutých cylindrov, pričom primárne sa volí skrutkovitý implantát. [13] Tieto typy implantátov musia zniesť extrémne deštruktívne podmienky v ústnej dutine, kde pH osciluje medzi hodnotami 5,2 a 7,8. Práve pH, množstvo slín, bielkoviny a fyzikálne a chemické vlastnosti prijímanej stravy sú príčinami korózie dentálnych implantátov.

U dentálnych implantátov často nastáva galvanická korózia. Je to elektrochemický proces, v ktorom za prítomnosti elektrolytu dochádza ku korózii kovov. Nastáva to napríklad v prípade kobalt-chrómovej a nikel-chrómovej zliatiny alebo zlatých či titánových implantátov.

Navyše u zliatin na báze kobaltu dochádza aj k jamkovej korózii, ktorá spôsobuje uvoľňovanie karcinogénnych látok do organizmu. Preto je výhodnejšie použitie titánu a jeho zliatin, ktoré sú veľmi odolné voči korózii.

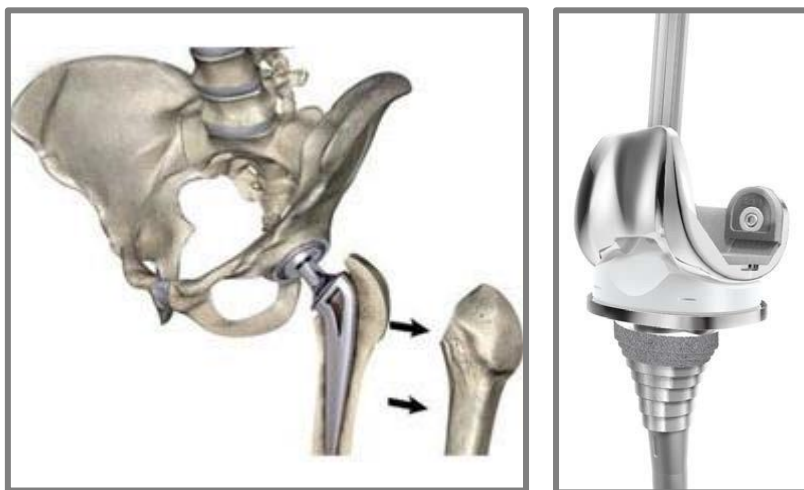
Viditeľnými dôsledkami korózie sú: zafarbenie okolitých mäkkých tkanív, vyvolanie alergickej reakcie alebo objavenie vyrážok u niektorých pacientov.

Prirodzene, voľba materiálu dentálnych implantátov sa zameriava na kovy, ktoré sú chemicky najstabilnejšie a takmer vôbec nepodliehajú korózii. Takými kovmi sú paládium, platina a zlato. Ich cena je však príliš vysoká, preto sa ďalší vývoj orientuje na iné, dostupnejšie prvky a ich zliatiny. [11]

4.4.3 Korózia ortopedických implantátov

Ortopedické implantáty môžu byť trvalé alebo dočasné. Trvalé implantáty slúžia k nahradeniu kolena, bedrového kĺbu, ramena, chrbtice a prstov (Obr. 15). Medzi dočasné implantáty zaraďujeme skrutky a dlahy. U dočasných implantátov dochádza k dvom mechanizmom korózie: k štrbinovej korózii (medzi dlahami alebo pod hlavami upevňovacích skrutiek) a k jamkovej korózii.

Hlavným dôvodom nesprávnej funkčnosti ortopedického implantátu je opotrebenie, ktoré ešte urýchľuje koróziu. Z toho dôvodu sa na ich výrobu používajú veľmi odolné materiály, ako napríklad kobalt-chrómové zliatiny alebo keramika.



Obr. 15 Implantát bedrového (vľavo) a kolenného (vpravo) kĺbu [45], [46]

Titán a jeho zliatiny sa používajú na výrobu femorálneho komponentu. Jeho hlavica je však vyrobená buď z kobalt-chrómovej zliatiny alebo z keramiky určenej na bedrové implantáty. Femorálny komponent je zobrazený na Obr. 16.

Po testoch vykonaných viacerými vedeckými tímami bolo overené, že najlepšou kombináciou odolnosti voči opotrebeniu a korózii disponujú práve zliatiny Ti6Al4V a Ti6Al7Nb. Distribúcia produktov korózie z týchto implantátov do celého organizmu zostáva nedoriešenou záležitosťou, ktorou je potrebné sa naďalej zaoberať. Preto sa v súčasnosti pracuje na zlepšovaní vývoja povrchových vlastností zliatin na báze titánu. [11]



Obr. 16 Femorálny komponent [47]

4.5 Odolnosť voči opotrebeniu

Pri použití akéhokoľvek materiálu je potrebné počítať s jeho postupným opotrebením. Uvoľňovanie implantátu je dôsledkom vysokého koeficientu trenia alebo malej odolnosti voči treniu. Pozostatky z odierajúceho sa implantátu spôsobujú poškodenie kosti, ktorá implantát podopiera. Začnú byť biologicky aktívne a následne zapríčiňujú rozsiahlu zápalovú reakciu. Proces opotrebenia je urýchl'ovaný pôsobením mechanickej záťaže, ktorá zároveň iniciuje koróziu. [11]

4.6 Oseointegrácia

Oseointegrácia je funkčné uchytenie sa implantátu a kosti. Zahŕňa rôzne mechanické a chemické procesy, ktoré sú neodmysliteľnou súčasťou rekonštrukcie kostného tkaniva. Schopnosť materiálu inkorporácie do ľudského tela je dôležitá predovšetkým v oblasti zubného lekárstva.

5 Úprava povrchu a zvýšenie bioaktivity

Stav povrchu daného materiálu je dôležitý z hľadiska interakcie fyziologického prostredia a implantátu. Z toho plynie aj potreba úprav povrchu smerujúcich k jeho bioaktivácii. Vhodnými modifikáciami povrchu je možné zvýšiť oseointegráciu, zredukovať dobu vhojovania implantátu do kosti a umožniť bezpečné zaťaženie implantátu. Zároveň je potrebné eliminovať riziko vzniku medzivrstvy mäkkého tkaniva na rozhraní kosti a povrchu kovu. [15]

Zvýšenie bioaktivity povrchu sa dosahuje prevedením amorfného TiO_2 do kryštalickej formy alebo alkalickými úpravami. Veľmi využívaný spôsob úpravy povrchu v súčasnej dobe je nástrek hydroxyapatitu. Zavedenie týchto úprav všeobecne vedie k zlepšeniu vlastností a k zvýšeniu životnosti implantátu. Potenciál väčšiny povrchových úprav je v súčasnosti vyčerpaný, preto sa hľadajú aj ďalšie alternatívy.

5.1 Nanoštrukturovanie povrchu titánu a jeho zliatin

V súčasnosti sa zvyšuje záujem o výskum postupov, ktoré vedú k vzniku usporiadaných štruktúr. Rozmery týchto štruktúr sa pohybujú v jednotkách až desiatkach nanometrov.

Na povrchu materiálu sa vytvárajú nanotrubičky oxidov základného kovu. Práve trubičkovitá nanoštruktúra prispieva k zvyšovaniu tvorby hydroxyapatitu – kľúčovej látky slúžiacej k úspešnej oseointegrácii implantátu. Prítomnosťou tejto štruktúry sa napríklad zlepšuje adhézia, proliferácia a diferenciácia buniek. [15]

Najčastejším spôsobom prípravy nanoštrukturovaného povrchu titánu je anodická oxidácia. Touto metódou je možné upraviť aj povrch titánových zliatin určených na výrobu implantátov – Ti6Al4V a Ti6Al7Nb , čo ešte viac zatriktívnilo tieto zliatiny v biomedicínskej praxi.

Metóda anodickej oxidácie spočíva v pôsobení elektrického poľa na vzorku, čo vedie k rastu oxidovej vrstvy. Zložky elektrolytu, ktoré špecificky reagujú s touto vrstvou, ju lokálne napádajú, čím sa dosahujú požadované zmeny v štruktúre. Pre titán a jeho zliatiny sa najčastejšie používajú elektrolyty s obsahom fluoridových iónov. Rozpustenie oxidu zaistuje vznikajúca kyselina fluorovodíková.

Tvorba nanotrubičiek sa realizuje dvomi protichodnými dejmi: prvým z nich je vznik vrstvy oxidu titaničitého, ktorá sa zväčšuje až do určitej limitnej hrúbky. Je popísaný nasledovnou rovnicou (4):



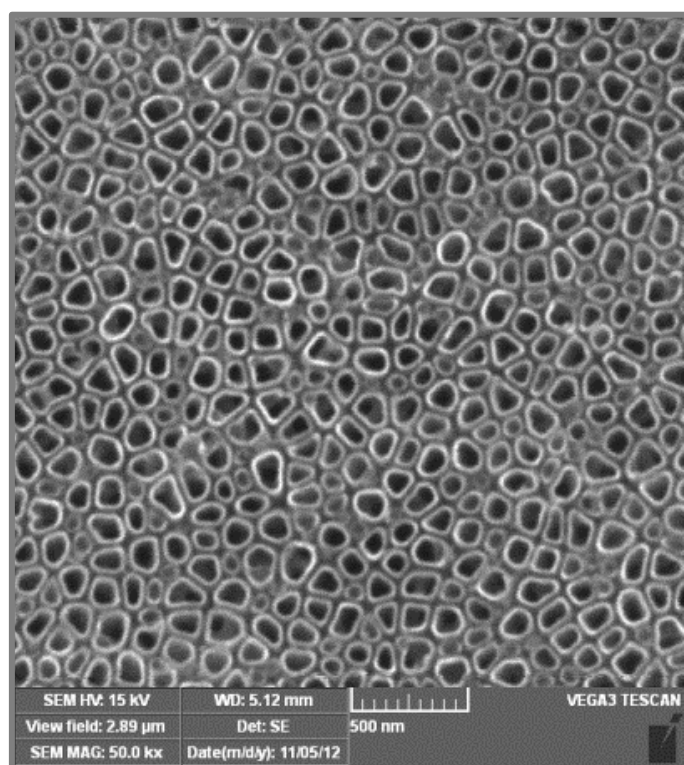
Rast oxidu sa začne spomaľovať, keď hrúbka vrstvy dosiahne limitnú hodnotu.

Druhým realizujúcim sa dejom je tvorba pórov vplyvom chemického leptania. Iniciácia vzniku pórov je spôsobená prítomnosťou fluoridových aniónov F^- . Tento dej popisuje nasledujúca reakcia (5):



Vznik pórov spôsobuje stenčenie vrstvy, čo má zase za následok zintenzívnenie chemického rozpúšťania podľa reakcie (5). Na neporušených miestach sa zároveň začnú vytvárať nové zárodky takzvaného medzitrubíčkového priestoru. Takto utvorený systém vrastá do pasivačnej vrstvy a trubičky sa predlžujú až dovtedy, kým sa rýchlosť elektrochemickej tvorby oxidu nevyrovná rýchlosti chemického leptania. [15]

Obr. 17 zobrazuje vzhľad nonoštrukturovaného povrchu.



Obr. 17 Vzorka s nonoštrukturovaným povrchom [15]

Rozmery vzniknutých trubičiek závisia od zvoleného elektrolytu a podmienok expozície. Na ich tvorbu vplýva nielen chemické zloženie elektrolytu, ale aj jeho ďalšie vlastnosti, a to pH, viskozita, teplota a iné. Vďaka veľkej variabilite podmienok pri tvorbe nanoštruktúr je možné vyrobiť trubičky s priemerom (15-100) nm. Pre správnu aplikovateľnosť je dôležitá aj pevnosť väzby medzi nanovrstvou a podkladovým materiálom. Je potrebné voliť optimálnu dĺžku tak, aby bola zaručená súdržnosť štruktúry a zároveň bol zachovaný dostatočne veľký aktívny povrch.

Rozlišujeme 4 typy elektrolytov, ktoré sa navzájom líšia chemickým zložením. Elektrolyty na báze vodného roztoku kyseliny fluorovodíkovej sú považované za prvú generáciu. Pripravené trubičky dosahujú dĺžku až 700 nm. Neskorším výskumom bolo zistené, že rozhodujúcim faktorom určujúcim dĺžku je pH použitého elektrolytu.

Za druhú generáciu elektrolytov považujeme vodný roztok fluoridu sodného alebo amónneho. Takto vyrobené trubičky merajú niekoľko mikrometrov. Ďalší typ elektrolytov obsahoval menšie množstvo vody. Najvhodnejšie boli polárne organické rozpúšťadlá na báze glycerolu alebo etylénglykolu. Posledným typom sú elektrolyty s obsahom kyseliny chlorovodíkovej alebo peroxidu vodíka. [15]

5.2 Modifikácie nanoštrukturovaného povrchu

Výskum v oblasti nanoštrukturovaných povrchov sa zameriava na optimalizáciu vlastností s cieľom zvýšiť bioaktivitu povrchu.

5.2.1 Tepelné spracovanie

Vlastnosti nanotrubičiek sú určené kryštalickým stavom, v ktorom sa práve nachádzajú. Nanoštruktúry pripravené elektrochemickou oxidáciou sú amorfné. Účinkom tepelného spracovania sa dostanú do kryštalickej formy – z amorfného oxidu titaničitého sa stane anatas alebo rutil.

Od teploty 300 °C sa objavuje anatas, ktorého množstvo v štruktúre rastie so zvyšujúcou sa teplotou. Spoločne s nárastom jeho množstva sa znižuje obsah nadbytočných fluoridových iónov. Pri teplote okolo 600 °C sa v štruktúre nachádza približne 72 hm. % anatasu a začína sa objavovať rutil (cca 28 hm. %). Pri ešte vyššej teplote, okolo 800 °C, dochádza k úplnej deštrukcii nanoštruktúry a vrstva trubičiek sa zmení na drsný rutilový film. Kryštalická forma TiO_2 stimuluje tvorbu hydroxyapatitu (jedného z najvýznamnejších biomateriálov, ďalej len „HA“ – ide o prirodzenú formu vápniku a fosforu). Precipitácia HA je dôležitá z hľadiska bioaktivity povrchu. [15]

5.2.2 Chemické úpravy nanoštruktúry

HA je rovnomerne rozložený na stenách trubičiek a je súdržný s podkladom. Jeho rast je možné stimulovať chemickými úpravami, ako je napríklad aktivácia povrchu alkalickými kovmi alebo kyslými roztokmi. Chemickými úpravami sa zaoberali viaceré vedecké tímy. K testovaniu sa využíva roztok, ktorý napodobňuje anorganickú časť krvnej plazmy – takzvaná simulovaná telesná tekutina (ďalej len „SBF“). Jednou z metód použitých k urýchleniu rastu HA bola aktivácia povrchu roztokom hydroxidu sodného. Po jednodennej

expozícii v SBF bolo detegované rovnaké množstvo hydroxyapatitu ako bez hydroxidovej úpravy za jeden týždeň. Ďalšia metóda modifikácie nanoštruktúry spočíva v máčaní v roztoku chloridu sodného, vápenatého alebo hydrogenfosforečnanu sodného a následnom sušení. Týmto spôsobom môžeme pripraviť až 10 μm vrstvu s vynikajúcou priľnavosťou k podkladu. [15]

5.3 Interakcia buniek s nanoštruktúrou

Vo všeobecnosti nanoštruktúra stimuluje priľnavosť buniek k povrchu, ich životnosť, migráciu, množenie alebo metabolickú aktivitu. V súčasnosti je skúmaný vzťah medzi priemerom nanotrubičiek a ich interakciou s fyziologickým prostredím. Výhodou nanoštruktúry je, že priestor medzi jednotlivými trubičkami umožňuje prúdenie telesných tekutín. Medzi povrchom implantátu a povrchom bunky dochádza ku komunikácii, ktorá sa realizuje prostredníctvom membránového receptora integrinu. Ten určuje, ktorý povrch je pre bunkový rast výhodný, a ktorý nie. Závislosť medzi priemerom nanotrubičiek a adhéziou buniek bola predmetom viacerých vedeckých štúdií. Ich záverom bolo zistenie, že optimálny priemer nanotrubičiek sa pohybuje okolo 15 nm. [15]

6 Budúcnosť biomateriálov

V súčasnosti sú niektoré kovové biomateriály nahradzované keramikou a polymérmi vyznačujúcimi sa vysokou biokompatibilitou a biofunkcionalitou. Avšak implantáty, ktoré vyžadujú vysokú pevnosť, húževnatosť a odolnosť, sa musia stále vyrábať z kovov, preto je ich potenciál naďalej obrovský. Výskum sa orientuje hlavne na biodegradovateľné implantáty. Pokrokom v oblasti biomedicínskej technológie a tkanivového inžinierstva sa dajú čoraz lepšie naplniť požiadavky kladené na biomateriály. Najnovšie štúdie sa zaoberajú najmä zliatinami neobsahujúcimi nikel, horčíkovými zliatinami alebo tekutými kovovými biomateriálmi.

6.1 Zliatiny s nízkou teplotou tavenia

Táto kapitola sa zameriava na úplne novú biomedicínsku oblasť – tekuté kovové biomateriály. Kovy, ktoré sú pri telesnej teplote v tekutej forme, predstavujú veľmi dobrú alternatívu ku konvenčným biomateriálom. Patrí tam napríklad gálium a jeho zliatiny (Obr. 18), ktoré sa vyznačujú dobrou elektrickou a tepelnou vodivosťou, vysokou biokompatibilitou, jednoduchou výrobou a nízkou cenou. S pokračujúcim vývojom ponúkajú tekuté biomateriály mnoho ďalších výhod a predstavujú riešenie rôznych biomedicínskych problémov. [49]



Obr. 18 Gálium [48]

Než sa používanie takýchto materiálov zavedie do praxe, je nutné posúdiť ich vlastnosti a vhodnosť pre používanie v medicíne.

6.1.1 Fyzikálne vlastnosti

Gálium je špecifické svojou nízkou teplotou tavenia, ktorá je rovná 29,8 °C. Jeho binárne a ternárne zliatiny majú dokonca ešte nižšie teploty tavenia, napr. u Ga-In-Sn je to len 10,5 °C. Ďalšou skupinou zliatin s nízkou teplotou tavenia sú zliatiny na báze bizmutu. Teplota tavenia zliatiny Bi-In-Sn-Zn je 58,3 °C, čo je viac, než u zliatin gália, zároveň je to však neporovnateľne nižšia hodnota ako u iných kovov (titán, hliník). Nízke teploty tavenia sú dôležité preto, aby mohla premena z tuhej fáze na kvapalnú prebehnúť za miernych podmienok. Okrem teploty tavenia je dôležitá aj tepelná a elektrická vodivosť, ktorá je u týchto zliatin vysoká. [49]

6.1.2 Chemické vlastnosti a magnetizmus

Kovy s nízkou teplotou tavenia spravidla neobsahujú magnetické kovové prvky. Napriek tomu ich správanie v magnetickom poli môže byť rôzne. Vplyvom magnetického poľa možno kontrolovať pohyb tekutého kovu v určitom smere. Ešte lepšiu reguláciu pohybu a smeru by umožnilo to, keby mal magnetické vlastnosti aj samotný tekutý kov. To je možné dosiahnuť napríklad pridaním nanočastíc niklu. [49]

6.1.3 Mechanické vlastnosti

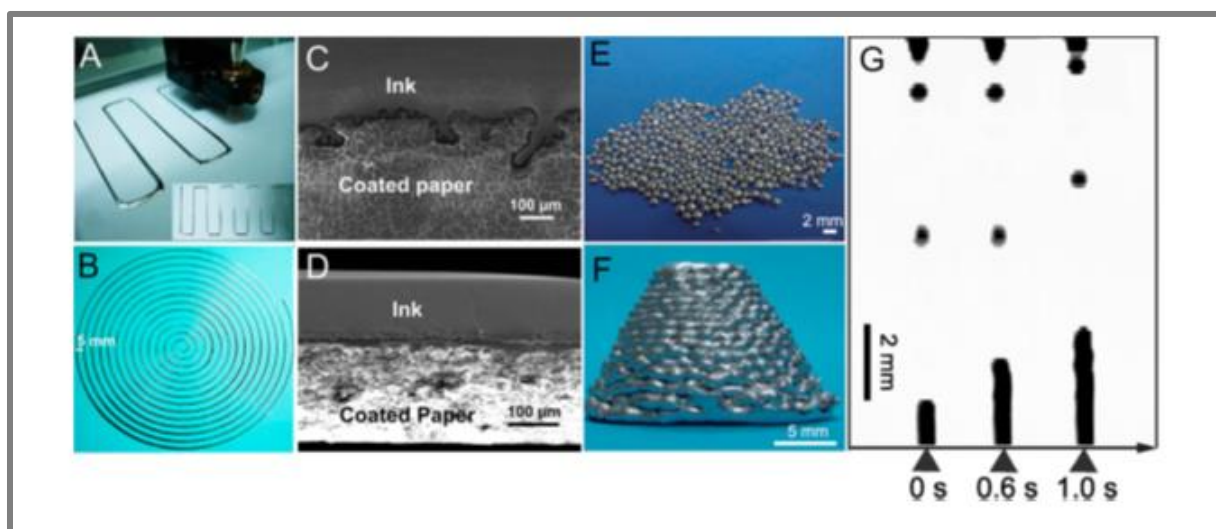
Niektoré kovy majú o niečo vyššiu teplotu tavenia v porovnaní s telesnou teplotou, ako napríklad Bi-In-Sn-Zn. Nielenže má tento materiál dobrú fluiditu v tekutom stave, ale aj po stuhnutí sa vyznačuje vynikajúcimi mechanickými vlastnosťami: pevnosťou, tvárnosťou a dobrými únavovými vlastnosťami. Obzvlášť výnimočná je jeho húževnatosť – dokáže zniesť obrovské napätie bez toho, aby došlo k lomu. Ďalšie zlepšovanie mechanických vlastností vedie k rozšíreniu aplikácie týchto zliatin. Existuje ešte veľa ďalších typov zliatin s nízkym bodom tavenia, ktorých mechanické vlastnosti sa líšia v závislosti na chemickom zložení konkrétnej zliatiny.

6.1.4 Biokompatibilita

Najznámejším kovom, ktorý je za bežných podmienok tekutý, je ortuť. Jej toxicita však bráni ďalšiemu využitiu, preto sa vývoj orientuje na iné tekuté kovy ako gálium, indium, cín, bizmut a ich zliatiny. Niektoré zliatiny ako galinstan (Ga-In-Sn) sa dokonca už používajú ako dentálne výplne. Zliatiny na báze gália a bizmutu sú všeobecne pre ľudské telo bezpečné, stále je však potrebný podrobnejší výskum ich toxicity z dlhodobého hľadiska.

6.1.5 Spôsob výroby

Zliatiny na báze Ga-In je možné pripraviť vytlačením na takmer akýkoľvek substrátový materiál. Na Obr. 19 (obrázok A, B, C a D) je zobrazený proces tlačenia zliatiny $\text{GaIn}_{24,5}$ kontrolovaný digitálnym programom. Týmto spôsobom sa dajú zhotoviť viaceré vzory, napríklad drôty alebo cievky. Adhézia medzi povlakovaným papierom (substrátom) a tekutým kovom je dostatočne silná na to, aby bola zaručená stabilita vytlačeného vzoru. [49]



Obr. 19 Príprava zliatin s nízkou teplotou tavenia [49]

Metódou 3D-printing je možné pripraviť zliatinu $\text{Bi}_{35}\text{In}_{48,6}\text{Sn}_{16}\text{Zn}_{0,4}$, ktorá vytvára trojdimenzionálnu štruktúru. Obr. 19 (obrázok E a F) zobrazuje princíp metódy 3D-printing. Jednotlivé kvapky sa spájajú a formujú stĺpec stuhnutého kovu (Obr. 19 G). [49]

6.1.6 Cena

Predtým, než sa materiály začnú používať v praxi, je nutné posúdiť náklady na ich výrobu a spracovanie. Napríklad zliatiny striebra majú veľmi dobré vlastnosti, avšak cena striebra je veľmi vysoká. Vyššie uvedené kovy (Ga, In, Sn, Bi) sú oveľa lacnejšie, poskytujú adekvátnu náhradu za ortuť a ich vlastností zodpovedajú požadovaným vlastnostiam biomateriálov. V budúcnosti sa dá očakávať ich široké použitie v oblasti medicíny.

6.1.7 Aplikácia

Využitie tekutých kovov v medicíne je rozsiahle. Používajú sa pri lekárskej terapii, diagnostikovaní ochorení alebo monitorovaní.

6.1.7.1 Odstraňovanie nádorov prostredníctvom tekutých kovov

Konvenčné metódy liečenia nádorových ochorení zahŕňajú terapie, ktoré majú množstvo vedľajších účinkov. Riešenie tohto problému ponúka práve zliatina $\text{Ga}_{75,5}\text{In}_{24,5}$. Princíp liečby spočíva v tom, že tekutý kov je priamo injektovaný do ciev a kapilár. Za normálnych okolností cievy dodávajú kyslík a výživu do priľahlých tkanív, čím podporujú aj rast samotného nádoru. Ak vstreknutý tekutý kov zablokuje určitú časť cievneho systému, zásobovanie nádoru krvou sa zastaví, čo spôsobí jeho regresiu. Výhodou tejto liečby je, že po jej skončení môže byť tekutý kov z tela odstránený. [49]

6.1.7.2 Liečba a náprava kostí

Použitie kovov s nízkou teplotou tavenia sa v oblasti liečby ochorení kostí môže vzťahovať na terapiu alebo výrobu lekárskeho pomôcku.

Ochorenia kostí, ako napríklad osteoporóza, spôsobujú oslabenie kosti. Aj keď kosti majú schopnosť samy sa regenerovať, v pokročilých fázach je už poškodenie nenapraviteľné. V týchto prípadoch hrajú významnú úlohu kostné cementy, ktoré sú v ortopedickej chirurgii veľmi rozšírené. Spravidla sú bežné kostné cementy vyrábané z nekovových materiálov. Dva hlavné typy cementov sú akrylové a kalciumfosfátové. Akrylové cementy posilňujú kosť, zamedzujú ďalšiemu poškodeniu a zostávajú v tele pacienta po celý život. Kalciumfosfátové cementy sú bioaktívne a degradabilné, čím podporujú samoregeneráciu kosti.

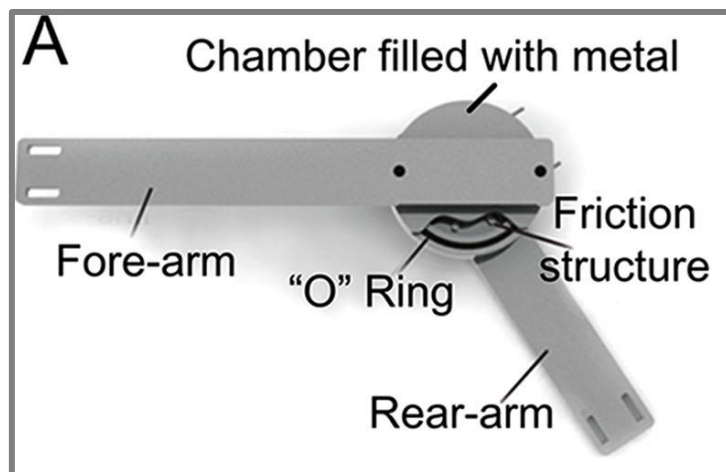
Tekuté zliatiny, ako napríklad $\text{Bi}_{35}\text{In}_{48,6}\text{Sn}_{16}\text{Zn}_{0,4}$, ktorých teplota tavenia je $58,3\text{ }^{\circ}\text{C}$, predstavujú ideálnu alternatívu ku kostným cementom. Svoju funkciu plnia tak, že po vstreknutí na určité miesto za telesnej teploty stuhnú. Pri tuhnutí dochádza iba k slabému uvoľňovaniu tepla, preto počas tohto procesu nedôjde k poškodeniu okolitých tkanív. Pri tuhnutí zliatina vyplní tvar dutiny, ktorá v kosti vznikla. Vhodnosť zliatiny bola potvrdená po sérii viacerých mechanických skúšok, kde sa preukázala jej pevnosť a húževnatosť.

Vďaka jeho kovovým vlastnostiam môže slúžiť aj ako kontrastná látka. Navyše fázový prechod medzi kvapalnou a tuhou fázou je vratný, čo umožňuje nielen ľahkú implantáciu, ale aj jednoduché odobratie z kostného lôžka. Následná operácia je potom jednoduchšia a kontrolovateľnejšia. [49]

6.1.7.3 Exoskelet

Jeden z možných spôsobov skvalitnenia života pacienta je používanie exoskeletu. Je to zariadenie umožňujúce hendikepovaným ľuďom splniť úlohy, ktoré prevyšujú ich fyzické schopnosti. Pohyb sa realizuje prostredníctvom mechanických kĺbov. Tradičné zariadenia sa skladajú z ložísk a hydraulického mechanizmu, čo výrobu značne predražuje a komplikuje.

Spôľahlivosť takéhoto zariadenia je tiež relatívne malá. Preto bolo na základe zliatin s nízkou teplotou tavenia navrhnuté zariadenie s pružným mechanickým spojením. Ako materiál, u ktorého prebieha zmena skupenstva, bola zvolená zliatina $\text{Bi}_{32,5}\text{In}_{51}\text{Sn}_{16,5}$ s teplotou tavenia $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Obr. 20 Exoskelet [49]

Prototyp tohto zariadenia sa nachádza na Obr. 20. Skladá sa z predlaktia (fore-arm), ramena (rear-arm), kovovej komory (chamber filled with metal), termoelektrického zariadenia a tesniacich krúžkov („O“ Ring). V praxi býva pripevnený na hornú končatinu. Termoelektrické zariadenie slúži k ohrevu a ochladzovaniu zliatiny. Mechanický spoj sa môže prepínať medzi flexibilným a tuhým stavom, čo umožní exoskeletu vyvíjať dostatočne veľké sily.

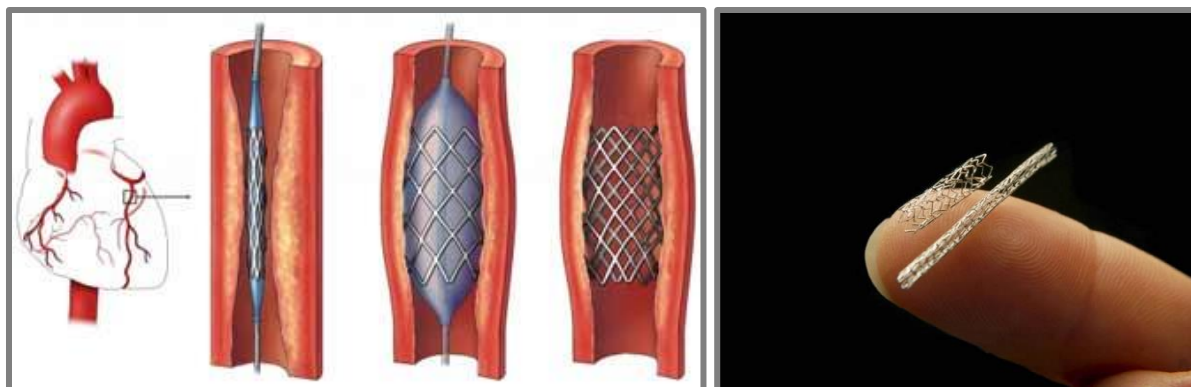
Iná štúdia sa zaoberá použitím týchto zliatin v nositeľných robotických zariadeniach určených k rehabilitácii členku. Postupným zavedením zliatin s nízkou teplotou tavenia sa predpokladá, že robotické zariadenia budú v budúcnosti inteligentnejšie a flexibilnejšie.

Potenciál zliatin na báze kovov s nízkou teplotou tavenia je v medicíne obrovský. Ďalšie využitie nájdu v oblasti neurológie, pri diagnóze a monitorovaní alebo pri výrobe mikrorobotických zariadení prúdiacich v cievach. [49]

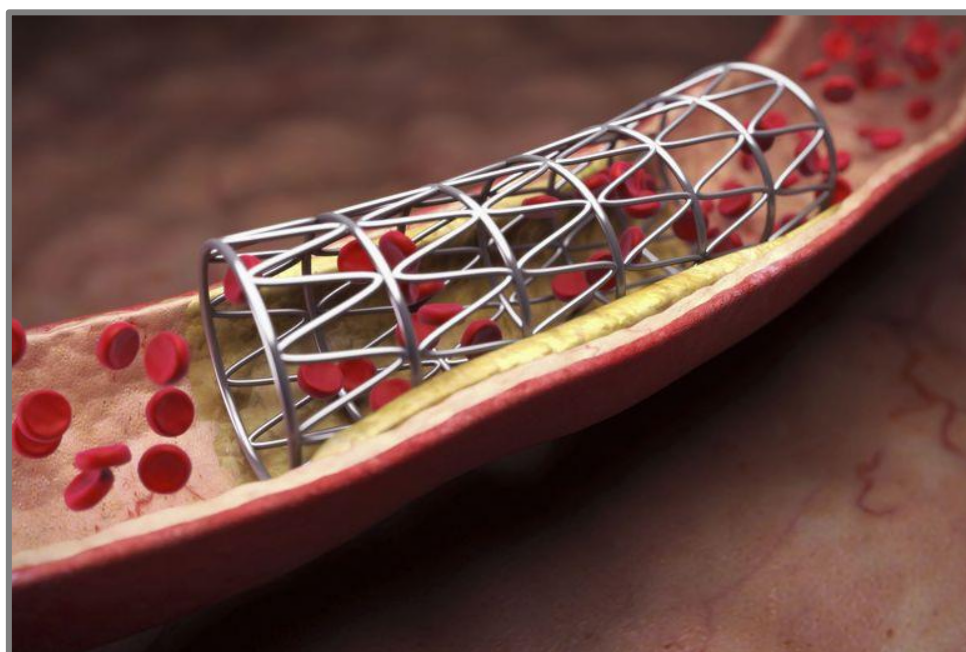
6.2 Biodegradovateľné kovy

Úlohou odbúrateľných materiálov je zaručiť dočasnú podporu a liečbu konkrétneho ochorenia alebo úrazu a postupne sa v tele rozložiť. Jedná sa prevažne o zliatiny na báze horčíka alebo železa, ako napríklad Mg-Al, Mg-Ca, Fe-Mn alebo čisté železo. Využitie a výhody degradovateľných materiálov boli opísané v predchádzajúcich kapitolách. Ich potenciál pre medicínske aplikácie je veľmi veľký.

Medzi najpokrokovejšie výskumy v oblasti biodegradovateľných materiálov patrí vývoj koronárnych stentov (Obr. 21 a 22). [50]



Obr. 21 Koronárne stenty z biodegradovateľných materiálov [51], [52]



Obr. 22 Samoexpanzný koronárny stent [53]

Výzvou pre vedcov zaoberajúcich sa koróziou je vytvoriť ideálny povlak pre horčíkové zliatiny. Takýto povlak by mal mať vysokú tvrdosť, pevnosť, húževnatosť a vynikajúcu odolnosť voči opotrebeniu a únave. Zároveň by mal byť priaznivý voči životnému prostrediu. Zatiaľ sa však povlak, ktorý by uspokojil všetky vyššie uvedené požiadavky, nepodarilo vyrobiť, preto zostáva predmetom ďalších výskumov.

7 Záver

Úspešnosť implantácie závisí predovšetkým od mechanických vlastností daného materiálu a od jeho kompatibility s organizmom. Základnými predpokladmi pre správne fungovanie implantátu v ľudskom tele sú odolnosť voči korózii, ťažnosť a vysoká pevnosť. Prítomnosť implantátu v kosti prispieva k prerozdeleniu pôsobiaceho napätia. Veľký rozdiel tuhostí kosti a implantátu vedie k vzniku miest s vysokou koncentráciou napätia, preto je dôležité voliť materiál s modulom pružnosti podobným modulu pružnosti samotnej kosti.

Spomedzi kovových materiálov je na výrobu implantátov používaný titán, kobalt a ich zliatiny, ktoré sa vyznačujú najmä vynikajúcimi pevnostnými charakteristikami a odolnosťou voči opotrebeniu. Okrem ortopedickej chirurgie sa využívajú aj v traumatológii a stomatológii. Špecifickým kovom pre medicínske aplikácie je horčík a jeho zliatiny, ktorý vo fyziologickom prostredí podlieha korózii. Na rozdiel od iných kovov je jeho degradácia v tele veľmi žiadaná, keďže pre organizmus nepredstavuje riziko. Táto vlastnosť je využívaná na výrobu odbúrateľných implantátov, ktoré sa po naplnení svojej funkcie v tele rozložia a tým eliminujú potrebu ďalšej operácie. Samostatnú kategóriu tvoria zliatiny s tvarovou pamäťou. Tento jav je využiteľný napríklad v ortodoncii, ale aj v kardiochirurgii pri výrobe samoexpanzných stentov.

Potenciál kovových biomateriálov zostáva veľmi veľký. Vďaka zmenám chemického zloženia a obsahu jednotlivých prísadových prvkov možno získavať nové zliatiny s ešte lepšími vlastnosťami. Zvyšovaniu biokompatibility a bioaktivity titánových implantátov prispieva aj nanoštruktúrovanie povrchu, ktoré umožňuje ľahšiu a rýchlejšiu tvorbu hydroxyapatitu – látky, ktorá zlepšuje oseointegráciu implantátu. Budúcnosť biomateriálov však nezávisí len od modifikácie konvenčných materiálov, ale aj od skúmania nových kovov a ich zliatin.

Predmetom posledných výskumov sa stali zliatiny s nízkym bodom tavenia, ktoré majú oproti bežne používaným implantačným materiálom aj ďalšie výhody. Umožňujú liečbu nádorových ochorení ako aj nápravu kostí, keďže predstavujú alternatívu ku kostným cementom. Vďaka tomu, že prechod medzi tuhhou a kvapalnou fázou je vratný, implantácia aj následné odobratie implantátu sú jednoduchšie a bezpečnejšie. Môžu sa používať aj na výrobu špeciálnych exoskeletových zariadení, ktoré pracujú na princípe ohrevu a ochladzovania danej zliatiny, čím dochádza k zmenám skupenstva a flexibility zliatiny a následne k vyvinutiu potrebnej sily.

Táto bakalárska práca poskytuje prehľad súčasných poznatkov o kovových biomateriáloch a zároveň uvádza nové trendy z oblasti vývoja a aplikácie zliatin s nízkym bodom tavenia. Cieľom bolo uviesť do povedomia túto zatiaľ veľmi málo preskúmanú oblasť a prezentovať jej veľký potenciál v rôznych odvetviach medicíny.

Zoznam použitej literatúry

- [1] PARK, Joon Bu. A Roderic S. LAKES. *Biomaterials: an introduction*. 3rd ed. New York: Springer, c2007. ISBN 978-0-387-37880-0.
- [2] BERTRAND, Emmanuel. . *Élaboration et caractérisation d'alliages biocompatibles Ti-Ta-Nb présentant des propriétés superélastiques et à mémoire de forme.: Matériaux* [online]. INSA de Rennes, 2011 [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00992728>
- [3] BRONZINO, Joseph D. *The biomedical engineering handbook*. Boca Raton: IEEE Press, c1995. ISBN 978-084-9383-465.
- [4] SÁENZ, Alejandro, Eric RIVERA-MUÑOZ, Witold BROSTOW a Victor M CASTAÑO. Ceramic biomaterials: an introductory overview. *Journal of Materials Education* [online]. 1999, **1999**(21), 297 – 306 [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <http://www.unt.edu/LAPOM/>
- [5] ŠIMŮNEK, Antonín. *Dentální implantologie*. 2., přeprac. A dopl. Vyd. Hradec Králové: Nucleus HK, 2008. ISBN 978-80-87009-30-7.
- [6] VOLNÁ, Kateřina. *Biokompatibilní slitiny titanu a kobaltu a jejich aplikace*. [online]. Brno, 2016 [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=127269. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [7] PAJOROVÁ, Júlia. *Adhézia, rast a diferenciácia kožných buniek na nanovláknenných polymérnych nosičoch*. [online]. Praha, 2015 [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <https://is.cuni.cz/webapps/zzp/detail/144072/?lang=cs>. Diplomová práce. Univerzita Karlova v Praze.
- [8] DAVID, Jakub. *Příprava a vlastnosti biokeramických porézních materiálů*. [online]. Brno, 2016 [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: https://dspace.vutbr.cz/xmlui/bitstream/handle/11012/61015/2016_BP_David_Jakub_161372.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [9] WAFA, Elmay. *Développement de nouveaux alliages biocompatibles instables mécaniquement à bas module d'Young*. [online]. Paris, 2013 [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00915166>. Dizertační práce. École nationale supérieure d'arts et métiers – ENSAM.
- [10] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu I*. Brno: CERM, 2001. ISBN 80-720-4193-2.
- [11] MANAM, N.S., W.S.W. HARUN, D.N.A. SHRI, S.A.C. GHANI, T. KURNIAWAN, M.H. ISMAIL a M.H.I. IBRAHIM. Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2017, **2017**, 698-715 [cit. 2017-05-15]. ISSN 0925-8388. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/312565131_Study_of_corrosion_in_biocompatible_metals_for_implants_A_review

- [12] HUBÁLKOVÁ, Hana a Jana KRŇOULOVÁ. *Materiály a technologie v protetickém zubním lékařství*. Praha: Galén, c2009. Zubní lékařství. ISBN 978-80-7262-581-9.
- [13] Zubné implantáty. *Stoma-hajas* [online]. 2017 [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <https://www.stoma-hajas.sk/zubne-implantaty.html>
- [14] TEOH, Swee Hin. *Engineering Materials for Biomedical Applications* [online]. Hong Kong: World Scientific Pub., c2004 [cit. 2017-05-15]. Biomaterials engineering and processing series, v. 1. Dostupné z: https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpEMBA0001/viewerType:toc/root_slug:engineering-materials-2/url_slug:engineering-materials-2
- [15] MORAVEC, Hynek, Jaroslav FOJT, Vladimír FILIP a Luděk JOSKA. Modifikace povrchu titanu pro medicínské aplikace. *Chemické listy* [online]. 2014, **2014**(108), 40-45 [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2014_01_40-45.pdf
- [16] VOJTĚCH, Dalibor, Vítězslav KNOTEK, Jaroslav ČAPEK a Jiří KUBÁSEK. Hořčík – kov pro medicínu i pro skladování vodíku. *Chemické listy* [online]. 2011, **2011**(105), 678-683 [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: http://www.chemickelisty.cz/docs/full/2011_09_678-683.pdf
- [17] KURSA, Miroslav. *Paměťové materiály Ni-Ti-Me a možnosti řízení jejich transformačních charakteristik*. Ostrava: VŠB – Technická univerzita, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, 2005. ISBN 80-248-0894-3.
- [18] PATOOR, Etienne a Marcel BERVEILLER. *Les alliages à mémoire de forme*. Paris: Hermès, 1990. ISBN 978-286-6012-366.
- [19] GUÉNIN, Gérard. Alliages à mémoire de forme. *Techniques de l'ingénieur Matériaux actifs et intelligents* [online]. 1996, **2017**(M530 V2) [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/materiaux-actifs-et-intelligents-42126210/alliages-a-memoire-de-forme-m530/>
- [20] MULLER, J. Alliages à mémoire de forme aspects fondamentaux et applications. *Matériaux & Techniques*. 1988, **2017**(7-8), 7-16. DOI: <https://doi.org/10.1051/mattech/198876070007>.
- [21] GOTTHARD, R. a T. LEHNERT. Alliages à mémoire de forme. *Traité des matériaux: Matériaux émergents*,. Lausanne, 2001, **2017**(19), 81-105.
- [22] NOVÁK, Václav. *Intermetalika a jevy tvarové paměti* [online]. In: . Fyzikální Ústav Akademie Věd ČR. [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <http://docplayer.cz/16685152-Intermetalika-a-jevy-tvarove-pameti.html>

- [23] KOUTSKÝ, Jaroslav. *Biomateriály*. Plzeň: Západočeská univerzita, 1997. ISBN 80-708-2370-4.
- [24] KURSA, Miroslav. *Paměťové materiály Ni-Ti-Me a možnosti řízení jejich transformačních charakteristik*. Ostrava: VŠB – Technická univerzita, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, 2005. ISBN 80-248-0894-3.
- [25] KLUSÁK, Ondřej. *Biokompatibilní materiály na bázi kovů a jejich využití* [online]. Brno, 2010 [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=30257. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [26] JORDAN, L. a P. ROCHER. *Les alliages Nickel-Titane (NiTi)* [online]. In: . 2010, s. 1-16 [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <http://campus.cerimes.fr/odontologie/enseignement/chap16/site/html/cours.pdf>
- [27] DAVIS, J. R. *Handbook of materials for medical devices* [online]. Materials Park, OH: ASM International, c2003 [cit. 2017-05-15]. ISBN 08-717-0790-X. Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpHMMD0005/handbook-materials-medical/handbook-materials-medical>
- [28] Špecifikácia dentálnych zliatin. In: *Safina Dentál* [online]. [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <http://www.safina.sk/download/2015/safinadentalmaterials2015.pdf>
- [29] Titan. In: *Periodická tabulka* [online]. [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/22.html>
- [30] GEPREEL, Mohamed. Texturing Tendency in β -Type Ti-Alloys. WILSON, Peter. *Recent Developments in the Study of Recrystallization* [online]. InTech, 2013 [cit. 2017-05-15]. ISBN 978-953-51-0962-4. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/books/recent-developments-in-the-study-of-recrystallization/texturing-tendency-in-type-ti-alloys>
- [31] Kobalt. In: *Images of elements* [online]. [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <http://images-of-elements.com/cobalt.php>
- [32] Partial Denture. *Partial Denture, Kun Dental Laboratory* [online]. Palo Alto, California [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <http://www.kunlab.com/rpd/>
- [33] Magnesium. In: *My Elements Magnesium And Iron - Lessons - Tes Teach* [online]. [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <https://www.tes.com/lessons/EXtSFwpo1ORQmg/my-elements-magnesium-and-iron>
- [34] Prototypes - Biodegradable Magnesium Alloy. In: *Chris Hyungseop Han — Nuffield Department of Orthopaedics, Rheumatology and Musculoskeletal Sciences* [online]. [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <https://www.ndorms.ox.ac.uk/team/hyungseop-han>
- [35] FAZEL-REZAI, Reza. *Biomedical Engineering: From Theory to Applications*. InTech, 2011. ISBN 978-953-307-637-9.

- [36] STAIGER, Mark P. a Alexis M. PIETAK. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. *Biomaterials* [online]. 2006, **2017**(9), 1728–1734 [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961205009014>
- [37] KIRKLAND, Nicholas Travis. Magnesium biomaterials: past, present and future. *Corrosion Engineering, Science and Technology* [online]. 2012-08, **2012**(5), 322-328 [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10069/29852>
- [38] Shape Memory Alloys. *Johnson Matthey Nickel Titanium* [online]. [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <http://www.sma-inc.com/?f>
- [39] GONZÁLEZ-VIÑAS, Wenceslao a Héctor L. MANCINI. *An introduction to materials science*. Princeton, N.J.: Princeton University Press, c2004. ISBN 06-910-7097-0.
- [40] Nitinol: The Shape of Things to Come. In: *Medical Device Network* [online]. [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <http://www.medicaldevice-network.com/features/feature116/feature116-2.html>
- [41] Advances in clinical endodontic instruments. *Loma Linda University: School of Dentistry* [online]. [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <http://dentistry.llu.edu/sites/dentistry.llu.edu/files/images/news/Endo-instruments.jpg>
- [42] Nitinol products. *Stanford Materials* [online]. [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <http://www.stanfordmaterials.com/nitinol-other-products.html>
- [43] Nitinol stents. In: *Medical Expo* [online]. [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <http://www.medicalexpo.com/>
- [44] Nitinol-stent. In: *Medicut* [online]. [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <http://www.medicut.de/de/medizinprodukte.html>
- [45] Technologie ortopedických implantátů. In: *BioSolution* [online]. [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <http://www.biosolution.cz/>
- [46] Totálna náhrada kolenného kĺbu. In: *Nemocnica Malacky* [online]. [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <http://www.nemocnicamalacky.sk/nemocnicne-centra/co-vysetrujeme/vysetrenie/ortopedicke-centrum/totalna-nahrada-kolenneho-klbu>
- [47] Femoral Component. In: *B. Braun Melsungen AG* [online]. [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <http://www.shorthip-patients.com/cps/rde/xchg/ae-methapat-en-int/hs.xsl/7345.html>
- [48] Liquid Gallium. In: *Business Insider* [online]. [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <http://www.businessinsider.com/gallium-safe-metal-liquid-mercury-2016-5>

- [49] YI, Liting a Jing LIU. Liquid metal biomaterials: a newly emerging area to tackle modern biomedical challenges. *International Materials Reviews* [online]. 2017, , 1-26 [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1080/09506608.2016.1271090>
- [50] HERMAWAN, Hendra, Dadan RAMDAN a Joy R. P. DJUANSJAH. Metals for Biomedical Applications. FAZEL, Reza. *Biomedical Engineering: From Theory to Applications* [online]. InTech, 2011, s. 1-22 [cit. 2017-05-15]. ISBN 978-953-307-637-9. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/biomedical-engineering-from-theory-toapplications/metals-for-biomedical-applications>
- [51] Angioplasty and Stent. In: *Dr bill sukala* [online]. [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <https://www.drbillsukala.com.au/exercise/exercise-after-angioplasty-stent/>
- [52] Health Essentials. In: *Cleveland Clinic* [online]. [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <https://health.clevelandclinic.org/2013/10/researchers-study-new-stents-pros-cons/>
- [53] The Problem With Using Stents. In: *Verywell* [online]. [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <https://www.verywell.com/the-problem-with-stents-1745935>

Zoznam obrázkov

Obr. 1 Čistý titán [29]	9
Obr. 2 Pseudobinárny diagram titánových zliatin [30]	12
Obr. 3 Kobalt [31]	13
Obr. 4 Snímateľná zubná náhrada zo zliatiny Vitallium 2000 [32]	14
Obr. 5 Dentálna zliatina Oralium [28]	15
Obr. 6 Horčík [33]	16
Obr. 7 Medicínske nástroje z Mg [34]	16
Obr. 8 Teplotná hysterézia počas martenzitickej premeny [38]	18
Obr. 9 Štruktúra austenitu a martenzitu v zliatine Ni-Ti [26]	20
Obr. 10 Superelasticita [26]	21
Obr. 11 Nástroje z Nitinolu používané v stomatológii [40], [41]	22
Obr. 12 Drôtik na zubný strojček [42]	22
Obr. 13 Kardiovaskulárne stenty [43], [44]	23
Obr. 14 Skrutky na fixáciu kostí vyrobené z horčíkovej zliatiny [16]	27
Obr. 15 Implantát bedrového (vľavo) a kolenného (vpravo) kĺbu [45], [46]	29
Obr. 16 Femorálny komponent [47]	29
Obr. 17 Vzorka s nonoštruktúrovaným povrchom [15]	32
Obr. 18 Gálium [48]	35
Obr. 19 Príprava zliatin s nízkou teplotou tavenia [49]	37
Obr. 20 Exoskelet [49]	39
Obr. 21 Koronárne stenty z biodegradovateľných materiálov [51], [52]	40
Obr. 22 Samoexpanzný koronárny stent [53]	40

Zoznam tabuliek

Tab. 1 Porovnanie hustoty a mechanických vlastností rôznych materiálov a kosti [16]	16
--	----

Zoznam použitých symbolov a skratiek

Značka	Jednotka	Názov
A		austenit
A_f	[°C]	teplota konca austenitickej premeny
A_s	[°C]	teplota začiatku austenitickej premeny
BCC		priestorovo centrovaná kubická mriežka (body-centered cubic)
FCC		plošne centrovaná kubická mriežka (face-centered cubic)
HA		hydroxyapatit
HCP		hexagonálna tesne usporiadaná mriežka
hm. %		hmotnostné percentá
M		martenzit
M_d	[°C]	hraničná teplota martenzitickej premeny
M_f	[°C]	teplota konca martenzitickej premeny
M_s	[°C]	teplota začiatku martenzitickej premeny
R		romboedrická R-fáza
SBF		simulovaná telesná tekutina
SMA		zliatiny s tvarovou pamäťou